Darstellung und Untersuchung von Vinylyliden

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Rolf E. Wilhelms
aus Leipzig

Marburg 1969

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

Darstellung und Untersuchung von Vinylyliden

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Rolf E. Wilhelms
aus Leipzig

Marburg 1969

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität Marburg-Lahn als
Dissertation angenommen am 29.1.1969
Tag der mündlichen Prüfung am 5.2.1969
Berichterstatter: Doz. Dr. H. Ringsdorf
Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1967 bis November 1968 im Institut für Polymere der Philipps-Universität Marburg-Lahn durchgeführt.

Herrn Dr. H. Ringsdorf möchte ich für die grosszügige Förderung meiner Arbeit und für viele anregende Diskussionen danken.
Herrn Prof. Dr. F.H. Müller, dem Direktor des Institutes für Polymere der Philipps-Universität Marburg-Lahn, danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit und für die Möglichkeit, in seinem Institut gearbeitet zu haben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.
Die Firmen Bayer-Leverkusen, Röhm & Haas, BASF, Deutsche Advanced und Hoechst haben für diese Arbeit freundlicherweise Chemikalien zur Verfügung gestellt.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
I.	EINLEITUNG	1
II.	ALLGEMEINER TEIL	3
II.1.1.	Darstellung von Triphenylphosphonium-vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methylid und -vinylsulfonyl-benzoyl-methylid	3
II.1.2.	Diskussion der Ladungsverteilung in Triphenylphosphonium-vinylsulfonyl-phenylsulfonyl- und Triphenylphosphonium-vinylsulfonyl-benzoyl-methylid	5
II.2.	Vinylketo-methylide	11
II.2.1.	Acylierungsversuche am Triphenylphosphonium-benzoyl-methylid mit Acrylsäurederivaten	13
II.2.1.1.	Umsetzung von Acrylsäurechlorid mit Triphenylphosphonium-benzoyl-methylid	13
II.2.1.2.	Umsetzung von Acrylsäureanhydrid mit Triphenylphosphonium-benzoyl-methylid	14
II.2.1.3.	Michael-Addition von Triphenylphosphonium-benzoyl-methylid an Acrylsäurederivate	14
II.2.2.	Darstellung und Charakterisierung von Triphenylphosphonium-acryl-methylid	19
II.2.3.	Darstellung und Charakterisierung von Cyclopenten-3,5-dionyliden-4-triphenylphosphoran	21
II.3.	Triphenylphosphonium-carbamoyl-methylide	26
II.3.1.	Darstellung und Charakterisierung von Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-carbamoyl-methyliden	26
II.3.2.	Darstellung und Charakterisierung von Triphenylphosphonium-N-vinyl-carbamoyl-methyliden	29
II.3.3.	Diskussion der IR-Spektren der Vinyl-carbamoyl-methylide	31

II.3.3.1.	Diskussion der IR-Daten der Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-carbamoyl-methylide	31
II.3.3.2.	Diskussion der IR-Daten der Triphenylphosphonium-N-vinyl-carbamoyl-methylide	34
II.4.	Polymerisations- und Copolymerisationsverhalten von Vinylyliden	38
II.4.1.	Polymerisations- und Copolymerisationsverhalten von Vinylsulfonyl-methyliden	38
II.4.2.	Polymerisations- und Copolymerisationsverhalten von Vinyl-carbamoyl-methyliden	42
II.4.2.1.	Radikalische Homopolymerisation von Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-N-phenyl-carbamoyl-methylid	44
II.4.2.2.	Radikalische Copolymerisation von Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-N-phenyl-carbamoyl-methylid und von Triphenylphosphonium-N-vinylcarbamoyl-benzoyl-methylid mit Vinylacetat und Styrol	46
II.5.	Massenspektroskopische Untersuchung der Vinylylide	49
II.5.1.	Allgemeine Zerfallsmechanismen der Vinylylide im Massenspektrometer	49
II.5.2.	Massenspektrometrische Untersuchung des monomeren Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-methylids und seiner carbamoylsubstituierten Derivate	54
II.5.3.	Massenspektroskopische Untersuchung von polymeren Yliden	56
III.	EXPERIMENTELLER TEIL	61
III.1.	Darstellung und Charakterisierung der S-Vinylsulfonylylide und deren Ausgangsverbindungen	61
III.2.	Synthese der Vinyl-keto-ylide	64
III.2.1.	Darstellung und Charakterisierung von Triphenylphosphonium-acryl-methylid und Cyclopenten-3,5-dionyliden-4-triphenylphosphoran	64

III.2.2.	Versuche zur Acylierung von Triphenylphosphonium-benzoyl-methylid mit Acrylsäureanhydrid	67
III.2.3.	Michael-Additionen von Triphenylphosphonium-benzoyl-methylid an Acrylsäurederivate	67
III.3.	Synthese der O- und N-Vinyl-ylide	71
III.3.1.	Darstellung und Untersuchung von Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-carbamoyl-methyliden	71
III.3.2.	Darstellung und Untersuchung von Triphenylphosphonium-N-vinyl-carbamoyl-methyliden	74
III.4.	Polymerisation der Vinylylide	77
III.4.1.	Polymerisation und Copolymerisation der S-Vinyl-sulfonyl-ylide	77
III.4.2.	Polymerisation und Copolymerisation der O- und N-Vinylylide	82
III.5.	Spektroskopische Charakterisierung der Monomeren und Polymeren	86
IV	ZUSAMMENFASSUNG	96
V	LITERATURVERZEICHNIS	99
VI	LEBENSLAUF	102

I. EINLEITUNG

Das theoretische Interesse an den von Staudinger[1] und besonders von Wittig[2] intensiv untersuchten Yliden[3] und ihre grosse präparative Bedeutung in der organischen Chemie lassen es reizvoll erscheinen, der makromolekularen Chemie das Gebiet der Ylidchemie[4] zu erschliessen. Trotz vieler Veröffentlichungen über verschiedenste Ylide[4] sind bisher nur zwei Phosphorylide mit einer Vinylgruppe[5a,b] beschrieben worden; über deren mögliches Polymerisationsverhalten wurde jedoch noch nichts mitgeteilt. Vinylylide des Phosphors sind wegen der Möglichkeit interessant, durch ihre Polymerisation zu makromolekularen Yliden mit regelmässigem Einbau der Ylidfunktion zu gelangen, über die vielseitige polymeranaloge Umsetzungen zu neuen Polymeren denkbar sind. Aber auch das polymere Ylid selbst sollte durch die Basizität der eingebauten Ylid-carbanionen als Polyelektrolyt, als Copolymerisat mit sauren Monomeren als Polyampholyt und damit als Modellsubstanz für biologisch wichtige Makromoleküle interessant sein. Ausserdem sei auf die entflammbarkeithemmende Eigenschaft von phosphorhaltigen Polymeren hingewiesen.

Intensive Untersuchungen der Eigenschaften und Reaktivität von Makromolekülen mit Ylidfunktionen setzen den präparativen Zugang zu entsprechenden neuen Monomeren voraus. Die vorliegende Arbeit befasst sich deshalb zu einem grossen

Teil mit der Darstellung und Charakterisierung unterschiedlicher polymerisationsfähiger Vinylylide. Die für die Polymerisationsfähigkeit und die Reaktivität als Wittig-Reagenz wesentliche Frage der Stabilisierung und Delokalisation des Ylidcarbanions in den Monomeren wird anhand spektraler Daten diskutiert. Ausserdem interessiert, ob und wie die dargestellten Monomeren homo- und copolymerisiert werden können. Ferner erscheinen Versuche zur Strukturaufklärung der polymeren Ylide mit der massenspektroskopischen Methode reizvoll.
Für die vorliegende Arbeit über Vinylylide des Phosphors ergeben sich demnach die folgenden Aufgaben:

a.) Synthese verschiedener Typen von Vinylyliden und deren Charakterisierung; Diskussion der Ladungsverteilung in den Monomeren anhand spektraler Daten.

b.) Untersuchung des Polymerisations- und Copolymerisationsverhaltens der Monomeren.

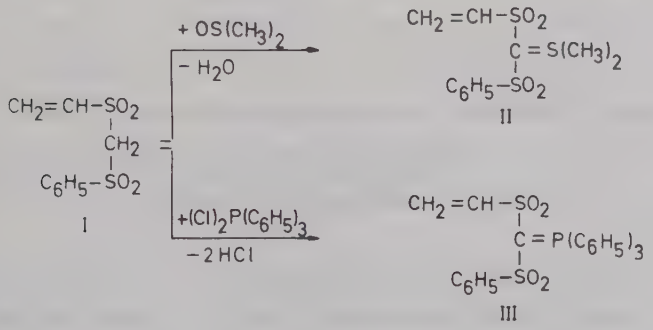
c.) Untersuchung der Zerfallsreaktionen der nieder- und makromolekularen Vinylylide im Massenspektrometer.

II. ALLGEMEINER TEIL

II.1. Vinylsulfonyl-methylide

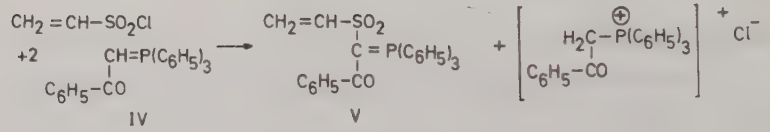
II.1.1. Darstellung von Triphenylphosphonium-vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methylid und -vinylsulfonyl-benzoyl-methylid

Nachdem Diefenbach[6] die Darstellung des Dimethylsulfonium-vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methylids (II) durch Kondensation des entsprechenden Disulfons (I) mit Dimethylsulfoxyd berichtet hatte, wurde durch Kondensation des gleichen Disulfons (I) mit Triphenylphosphindichlorid das Triphenylphosphonium-vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methylid (III) gemäss der folgenden Gleichung synthetisiert[7]:



Ausserdem wurde Triphenylphosphonium-vinylsulfonyl-benzoyl-methylid (V) durch Acylierung des Triphenylphosphonium-ben-

zoyl-methylids (IV) mit Vinylsulfonylchlorid dargestellt:



In der folgenden Tabelle sind Ausbeuten und Eigenschaften der beiden Vinylsulfonylylide des Phosphors (III; V) zusammengestellt:

Tabelle 1 Eigenschaften von Triphenylphosphonium-vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methylid (III) und Triphenylphosphonium-vinylsulfonyl-benzoyl-methylid (V).

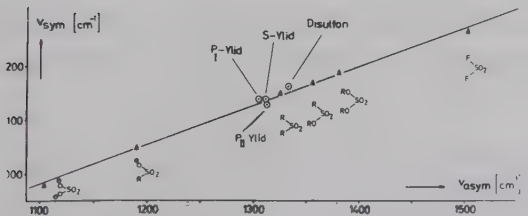
Substanz	F_p	löslich	schwer löslich	Ausbeute
III	216°C	Dioxan	Benzol	12 %
V	204°C	DMF	Essigester Äther	26 %

Beide Ylide (III; V) wurden analytisch IR-, NMR- und massenspektroskopisch bestätigt.

II.1.2. Diskussion der Ladungsverteilung in Triphenylphosphonium-vinylsulfonyl-phenylsulfonyl- und Triphenylphosphonium-vinylsulfonyl-benzoyl-methylid (III;V)

Trägt man nach Bellamy und Williams[8] die symmetrische und asymmetrische SO_2-Bande von Sulfonverbindungen gegeneinander in Abhängigkeit von den Substituenten auf, so ergibt sich eine lineare Abhängigkeit. Abbildung 1 zeigt, dass sich sowohl das Methylendisulfon I als auch die Ylide II, III und V in diese Gerade einordnen lassen. Die geringen Unterschiede zwischen den Yliden und dem Disulfon stimmen damit überein, dass allgemein die SO_2-Valenzschwingungsfrequenzen nur bei extrem unterschiedlichen Substituenten stark beeinflusst werden. Aliphatische, aromatische und ungesättigte Sulfone zeigen dagegen nur geringfügige Differenzen.

Abb. 1 SO_2-Valenzschwingungsfrequenzen in Abhängigkeit von den Substituenten (nach Bellamy und Williams[8]). Die Vergleichswerte (Δ) wurden einer Zusammenstellung von C.C. Price und S. Oae[9] entnommen.

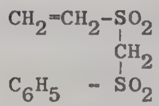
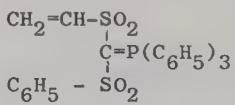
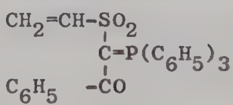
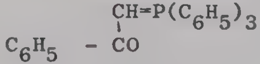
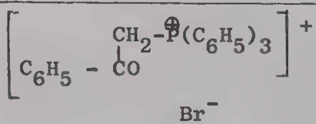


P_I -Ylid : III Disulfon : I

P_{II} -Ylid : V S-Ylid : II

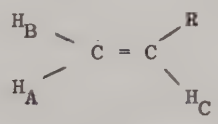
In der folgenden Tabelle 2 werden die Sulfonyl- und Carbonylfrequenzen in den IR-Spektren der beiden Ylide sowie ihrer Ausgangsverbindungen aufgeführt.

Tabelle 2 Sulfonyl- und Carbonylvalenzschwingungsfrequenzen der Vinylsulfonyl(I;III)- und Benzoylverbindungen (IV;V).

Verbindung	$\nu_{SO_2(asym)}$ (cm^{-1})	$\nu_{SO_2(sym)}$ (cm^{-1})	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})
 (I)	1326/1312	1163/1153	-
 (III)	1300/1284	1100/1115	-
 (V)	1312/1292	1135/1115	1550
 (IV)	-	-	1512 [10)]
	-	-	1646 [10)]

Die SO_2-Valenzschwingungsfrequenzen des Vinylsulfonyl-benzoyl-methylids (V) sind im Vergleich zu dem entsprechenden Disulfonylylid (III) schwach auf das Disulfon zurück verschoben. Diese Verbindung lässt sich auch als substituiertes Benzoylylid diskutieren: vom Salz zum Benzoylylid findet man eine Verschiebung der Carbonylfrequenz um 134 cm^{-1}; die Substitution durch einen Sulfonylliganden bedingt eine Rückverschiebung von 38 cm^{-1}. Durch die unsymmetrische Substitution des Ylidcarbanions in den Yliden III und V wird dessen negative Ladung durch die Carbonyl- und die Sulfonylgruppe unterschiedlich stabilisiert. Eine solche "unsymmetrische" Ladungsverteilung in dem Sulfonylketoylid (V) gegenüber der des Disulfonylylids (III) sollte sich auch auf die Lage der Vinylprotonen im NMR-Spektrum bemerkbar machen. In der folgenden Tabelle 3 werden die NMR-spektralen Daten des Disulfons (I), des Disulfonylylids (III), des Sulfonylketoylids (V) und des Vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-dimethylsulfonium-methylids (II) zusammengestellt:

Tabelle 3 Chemische Verschiebung (τ), Kopplungskonstanten (J) und α-Werte des Disulfons (I) und der Ylide II, III und V in $(CD_3)_2SO$ mit TMS als innerer Standard.



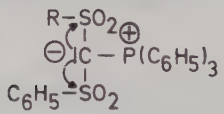
Substanz	τ_A	τ_B	τ_C	J_{AC}	J_{BC}	+) α	$\tau_{H_B} - \tau_{H_C}$
I	3,64	3,68	2,91	9,5	17,0	0,37	0,77
II	4,23	4,03	3,07	9,8	16,3	0,28	0,96
III	4,37	4,73	2,94	9,7	16,7	0,16	1,79
V	4,68	4,67	3,73	9,0	16,7	0,30	0,94

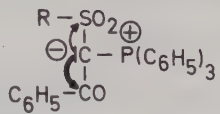
Der in der Tabelle aufgeführte α-Wert, der nach Brügel[11] ein Hinweis auf die Elektronendichte in Vinylsystemen ist, zeigt für alle Ylide eine grössere Elektronendichte in der Vinylgruppe an als im Disulfon.

Auch zwischen dem Disulfonylylid (III) und dem entsprechenden Sulfonylketoylid (V) besteht ein deutlicher Unterschied zwischen den α-Werten, der für das Sulfonylketoylid (V) eine

+) $$\alpha = \frac{J_{BC}}{\nu_{H_B} - \nu_{H_C}}$$: Dieser Wert wurde von W. Brügel[11] zur Charakterisierung von Vinylsystemen empirisch ermittelt. Negativierte Doppelbindungen sind durch niedrigere, positivierte durch hohe Werte gekennzeichnet.

geringere Elektronendichte als für das Disulfonylylid (III) anzeigt. Dies entspricht der grösseren Stabilisierung des Carbanions durch die mesomeriefähige Carbonylgruppe als durch die mesomer oder induktiv stabilisierende Sulfonylgruppe:

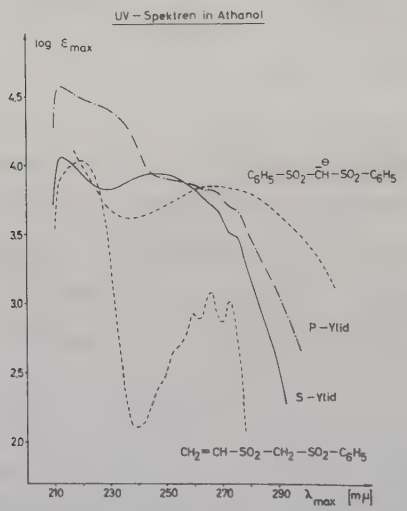




Eine ähnliche Beobachtung lässt sich an β-Sulfonylketonen machen, die, im Gegensatz zu β-Diketonen, nicht enolisieren[12]. Dieses Beispiel, sowie Ergebnisse von Copolymerisationsuntersuchungen von Vinylmethylsulfonen[13], gelten als wichtige Hinweise, dass die Sulfonylgruppe nicht in der Lage ist, mit einer α-β-Doppelbindung oder einem Carbanion in α-Stellung in Konjugation zu treten oder ein freies Radikal in α-Stellung konjugativ zu stabilisieren.
Dem gegenüber findet man den Hinweis auf eine Konjugation Carbanion-Sulfonylgruppe-Phenylkern, wenn man die UV-Spektren des Triphenylphosphonium-vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methylids (III) und des Dimethylsulfonium-vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methylids (II) im Vergleich zu denen des ent-

sprechenden Disulfons (I) und des Bis-phenylsulfonyl-methananions in Abbildung 2 betrachtet:

Abb. 2 UV-Spektren von Vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methan(I), Dimethylsulfonium-vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methylid (II), Triphenylphosphonium-vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methylid (III) und Bis-phenylsulfonyl-methananion (in Äthanol).



Während im Disulfon (I) der Phenylkern im Bereich von 250 - 280 mμ eine ausgeprägte Feinstruktur zeigt, zeichnet sich das Bisphenylsulfonyl-methananion durch eine breite Bande hoher Intensität aus. Eine Feinstruktur der Phenylabsorptionsbande ist in diesem Fall nicht mehr erkennbar. Dies lässt sich durch die Delokalisation des Elektronenpaares am

Carbanion über das gesamte System erklären. Die UV-Spektren der beiden Ylide ähneln stark dem UV-Spektrum des Vergleichsanions. Die Verbreiterung der Phenylbanden und die starke Abschwächung der Feinstruktur deuten sowohl für das Sulfoniumylid (II) als auch für das Phosphoniumylid (III) auf eine relativ hohe Elektronendichte am Ylidcarbanion und auf eine konjugative Wechselwirkung zwischen Carbanion und Phenylsulfonylgruppe hin.
Diese Beobachtung stimmt mit Untersuchungen von Moffitt und Koch[14] über die konjugative Stabilisierungsfähigkeit der Sulfonylgruppe überein. Aus dem vorliegenden Material lässt sich jedoch nicht eindeutig klären, ob der Einfluss des Ylidcarbanions über die SO_2-Gruppen auf die Vinylgruppe und auf den Phenylkern mesomer oder induktiv bedingt ist.

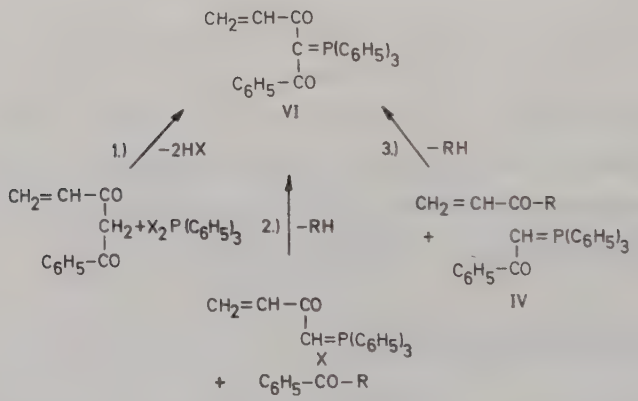
II.2. Vinylketo-methylide

Die Untersuchungen an den Vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-triphenylphosphonium- und dimethylsulfoniumyliden (III; II) und dem Vinylsulfonyl-benzoyl-triphenylphosphonium-methylid (V) liessen es sinnvoll erscheinen, in einem weiteren Schritt auch die zweite Sulfonyl- durch eine Carbonylgruppe zu ersetzen. Zur Synthese des Triphenylphosphonium-benzoyl-acryl-methylids boten sich drei verschiedene Wege an:

1.) Darstellung des Acryl-benzoyl-methans und dessen Kondensation mit einem Triphenylphosphindihalogenid.

2.) Die Acylierung von Triphenylphosphonium-acrylmethylid (X) mit Benzoesäure-Derivaten.

3.) Die Acylierung des Benzoylylids (IV) mit Acrylsäurederivaten.



Der erste Weg setzt die Synthese des noch nicht beschriebenen Acryl-benzoyl-methans voraus, für das eine Voraussage über den Anteil der enolisierten Form und damit über die Kondensationsfähigkeit mit Triphenylphosphindihalogenid nicht möglich ist.

Die zweite Möglichkeit erfordert eine Synthese für das ebenfalls noch nicht beschriebene Triphenylphosphonium-acrylmethylid. Da intensive Versuche zu einer Darstellung bereits

ohne Erfolg waren[15], wurde auch auf diese Möglichkeit zunächst verzichtet. Wegen der leichten Zugänglichkeit von Benzoylylid (IV)[16] und Acrylsäurederivaten wurde die Synthese auf dem 3. Wege versucht.

II.2.1. Acylierungsversuche am Triphenylphosphonium-benzoylmethylid (IV) mit Acrylsäurederivaten

Die Umsetzung zwischen Benzoylylid (IV) und Acrylsäurederivaten wurde IR-spektroskopisch verfolgt.

II.2.1.1. Umsetzung von Acrylsäurechlorid mit Triphenylphosphonium-benzoyl-methylid (IV)

Die Reaktion des Benzoylylids (IV) mit Acrylsäurechlorid wurde in siedendem Benzol (abs.) durchgeführt. Die gewünschte Verbindung konnte nicht nachgewiesen werden. Im Rohprodukt wurde, neben dem Ausgangsylid, eine stark hygroskopische Verbindung festgestellt, die eine Carbonylabsorption bei 1720 cm^{-1} zeigt. Es erscheint wahrscheinlich, dass es sich hier um das O-Acylierungsprodukt handelt, das, nach Ramirez[16], sehr häufig bei Acylierung von Ketoyliden mit Säurechloriden entsteht.
Als weiteres Nebenprodukt konnte Triphenylphosphinoxyd isoliert werden, dessen Entstehung durch Hydrolyse wegen der Reaktionsbedingungen und wegen der Stabilität des Ausgangsylids gegen

Wasser unwahrscheinlich ist. Wie weit die Entstehung des Oxyds durch eventuell mögliche Wittig-Reaktion oder als Zerfall des O-Acylierungsproduktes bedingt ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

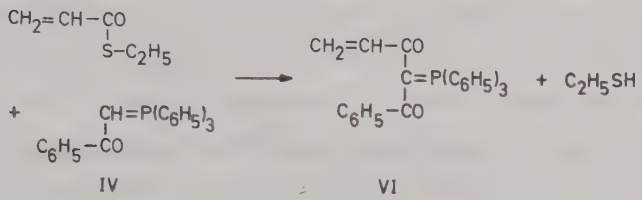
II.2.1.2. Umsetzung von Acrylsäureanhydrid mit Triphenylphosphonium-benzoyl-methylid (IV)

Da die Umsetzung von Ketoyliden mit Säureanhydriden durch C-Acylierung zu Diketoyliden beschrieben worden ist[17], wurde unter analogen Bedingungen Benzoylylid (IV) mit Acrylsäureanhydrid umgesetzt. Neben Triphenylphosphinoxyd und öligen Rückständen konnten nur noch die Ausgangsverbindungen isoliert werden. Im IR-Spektrum wurde kein Hinweis auf eine stattgefundene C-Acylierung gefunden. Zu den gleichen unbefriedigenden Ergebnissen führten Versuche mit Benzoylylid (IV) und Methacrylsäureanhydrid in Lösung und in Substanz.

II.2.1.3. Michael-Addition von Triphenylphosphonium-benzoyl-methylid (IV) an Acrylsäurederivate

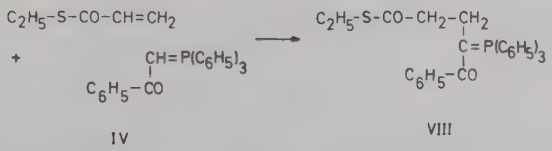
Da das Triphenylphosphonium-benzoyl-acryl-methylid (VI) durch Acylierung des Benzoylylids (IV) mit Acrylsäurechlorid und Acrylsäureanhydrid nicht dargestellt werden konnte, wurde eine Acylierung mit Acrylsäureäthylthioester versucht. Das hierbei

nach der folgenden Gleichung freiwerdende SC_2H_5-Anion[20] sollte das intermediär entstehende Phosphoniumsalz (VII) zum Diketoylid deprotonisieren[18] und damit Ausbeuteverluste durch Umylidierung[19] verhindern:



IV VI

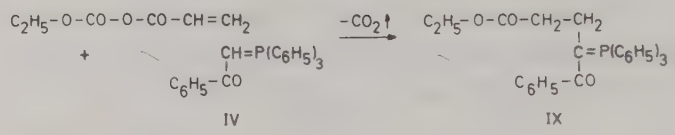
Die Reaktion wurde in siedendem Benzol (abs.) durchgeführt. Die entstandene Verbindung wurde durch Analyse, IR-, NMR- und massenspektrometrische Untersuchung als Michael-Additionsprodukt (VIII) identifiziert:



IV VIII

Eine weitere Michael-Addition wurde bei der Umsetzung zwischen Benzoylylid (IV) und dem gemischten Anhydrid aus Acrylsäure und Kohlensäuremonäthylester gefunden. Obwohl auch hier eigentlich eine C-Acylierung zu erwarten war[21], reagierte die-

ses Acylierungsreagenz nach der folgenden Gleichung:

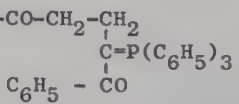


IV IX

Da unter gleichen Bedingungen Acrylsäureäthylester mit Benzoylylid (IV) nicht reagiert, ist bei dieser Addition wahrscheinlich der erste Schritt der nucleophile Angriff des Benzoylylids (IV) an das gemischte Anhydrid; in einem Folgeschritt stabilisiert sich dann das Produkt unter CO_2-Abspaltung zu dem Additionsylid (IX).

In der folgenden Tabelle 4 sind einige Eigenschaften der Ylide VIII und IX und ihre Carbonylschwingungsfrequenzen im IR-Spektrum aufgeführt:

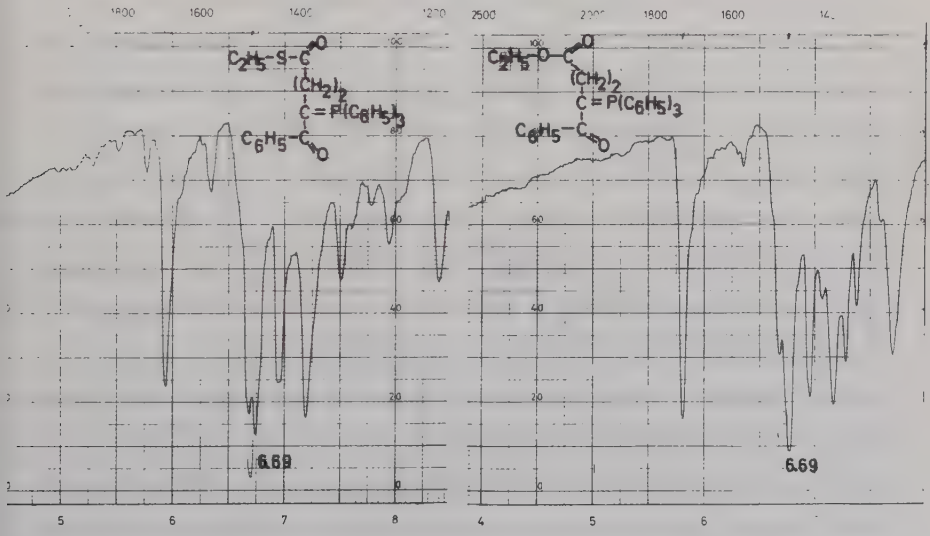
Tabelle 4 Schmelzpunkte, Löslichkeiten und Carbonylschwingungsfrequenzen der Michael-Additionsprodukte VIII und IX.



Substanz	X	F_p	löslich	unlöslich	$\nu_{CO\text{-Ester}}$ (cm^{-1})	$\nu_{CO\text{-Ylid}}$ (cm^{-1})
VIII	S	161°C	Ester Benzol	Äther	1688	1484/1498
IX	O	192°C	Ester Benzol	Äther	1724	1478/1498

Beide Substanzen zeigen im IR-Spektrum jeweils zwei Carbonylabsorptionen, die den Ylidcarbonyl- und den Estercarbonylgruppen zuzuordnen sind. Erwartungsgemäss liegen bei beiden Verbindungen die Ylidcarbonylabsorptionen bei fast identischen Werten (s. ABB. 3). Als substituierte Benzoylylide mit +I-Substituenten ($-CH_2-CH_2-R$) liegt dieser Wert etwa 22 cm^{-1} weiter im langwelligeren Bereich als der des zugrunde liegenden Benzoylylids (IV) ($\nu_{C=O}$ = 1512 cm^{-1})[10].

Abb. 3 IR-Spektren der Michael-Additionsprodukte VIII und IX.



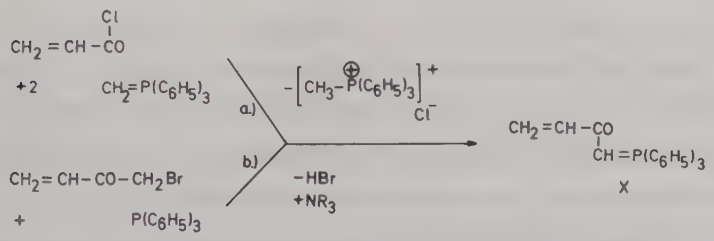
Das Auftreten einer Thioestercarbonylabsorption (VII) (1688cm^{-1}) und einer Estercarbonylabsorption (VIII) (1724 cm^{-1}) bestätigt ebenfalls die Struktur der Verbindungen. Im NMR-Spektrum zeigen

beide Substanzen keine Vinylprotonensignale, aber ein Multiplett von 20 Phenylprotonen mit dem Schwerpunkt bei τ= 2,5 ppm, ein Triplett bei τ= 9 ppm für eine endständige Methylgruppe und ein Multiplett für 6 aliphatische Protonen bei etwa τ= 7,7 ppm. Durch Analysen und die Bestätigung des Molekulargewichtes im Massenspektrum kann die Struktur der beiden Verbindungen als gesichert gelten.

In der Literatur findet sich kein Beispiel für eine Addition eines Ylides an ein Acrylsäurederivat. Ein Beispiel einer Michael-Addition an eine beidseitig aktivierte Doppelbindung ist von H.J. Bestmann und F. Seng[22] beschrieben worden. Ein anderes Beispiel ist die Addition von Benzoylylid (IV) an Dimethylacetylendicarboxylat zu dem entsprechenden Michael-Additionsprodukt[23]. Unter analogen Bedingungen zu denen der Darstellung der hier beschriebenen Additionsprodukte wurde Benzoylylid mit Methacrylsäureäthylthioester, Acrylsäureäthylester und Acrylnitril umgesetzt. In allen drei Fällen wurden die Ausgangsprodukte quantitativ zurückgewonnen. Deshalb ist eine Voraussage, in welchem Falle Benzoylylid (IV) mit Acrylsäurederivaten addiert oder acyliert wird, anhand des vorliegenden, geringen Materiales nicht möglich, da offensichtlich bei Reaktionen zwischen Yliden und olefinischen oder Acryl-Systemen noch nicht unterscheidbare Konkurrenz-Reaktionen ablaufen[24].

II.2.2. Darstellung und Charakterisierung von Triphenylphosphonium-acryl-methylid (X)

Das Triphenylphosphonium-acryl-methylid (X) interessiert als einfachstes, beständiges Ketoylid mit Vinylgruppe neben seinem spektralen Verhalten als Ausgangssubstanz für eine Reihe anderer disubstituierter Vinylketoylide. Zu seiner Darstellung wurden zwei verschiedene Wege untersucht, die in folgendem Schema skizziert sind:

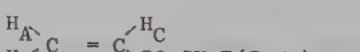


Der erste Versuch wurde über die Acylierung des Triphenylphosphoniummethylens mit Acrylsäurechlorid (a.) zu dem Acrylylid (X) nach einer von H.J. Bestmann[25] ausgearbeiteten Methode durchgeführt. Obwohl nach chromatographischen Reinigungsversuchen nur ein nicht kristallisierbares, unsauberes Öl gewonnen wurde, weist dessen IR-Spektrum durch das Auftreten einer starken Carbonylabsorption bei 1525 cm^{-1} auf das entstandene Ylid (X) hin.

Die Isolierung des Ylids ist wahrscheinlich durch partielle Polymerisation der anionisch leicht polymerisierbaren Acrylgruppe recht schwierig.

Über die Alkylierung (b.) von Triphenylphosphin mit Brommethyl-β-bromäthylketon und folgende Titration der Lösung mit methanolischer Natronlauge wurde dagegen ein kristallines Produkt gewonnen, dessen IR-Spektrum identisch mit dem des vermutlich mit Oligomeren verunreinigten Acrylylids aus der Acylierung von Triphenylphosphinmethylen (a.) ist. Bei diesem Ylid ist die stärkste IR-Absorption bei 1525 cm^{-1} und wird der Ylidcarbonylgruppe zugeordnet. Die Lage dieser Bande ist im Vergleich zur Carbonylabsorption des Benzoylylids[10] (IV) bei 1512 cm^{-1} sinnvoll. Das NMR-Spektrum dieser Verbindung, das keine aliphatische Protonensignale zeigt, hat bei τ=2,9ppm ein den Phenylprotonen zuzuordnendes Multiplett. Die Lage der Vinylprotonensignale (τ) und die Kopplungskonstanten (J) werden im folgenden zusammengestellt:

Tabelle 5 NMR-spektrale Daten von Triphenylphosphonium-acryl-methylid (X).

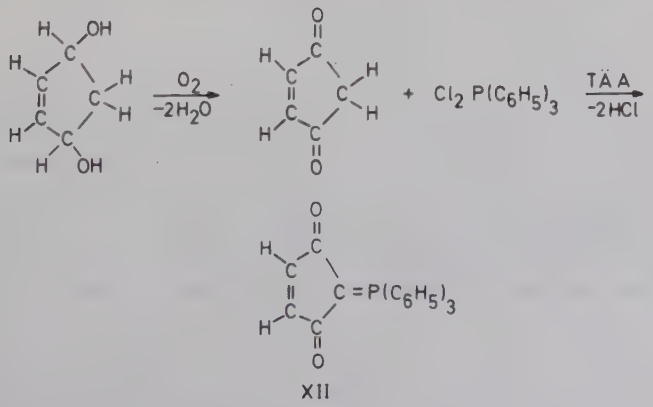


τ_A	τ_B	τ_C	$\tau_{C_6H_5}$
5,06	4,38	3,85	2,9
J_{BC}	J_{AC}	J_{AB}	
16	9	3	

Weitere Kopplungen von H_A und H_C lassen sich noch erkennen; es soll jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden, ob es sich um Kopplungen mit Phosphor, mit dem Wasserstoff am Ylidcarbanion oder um Aufspaltungen durch Rotamere handelt. Kopplungskonstanten und absolute Lage der Vinylprotonen dieser Verbindung entsprechen denen des von K. Gerberding[26] dargestellten und untersuchten Triphenyl-N-acryliminophosphorans.

II.2.3. Darstellung und Charakterisierung von Cyclopenten-3,5-dionyliden-4-triphenylphosphoran

Die vorangegangene Diskussion um die Delokalisation des Carbanions in Vinyldisulfonyl-(III)-, Vinylsulfonylketo-(V)- und Monoketoyliden (X) anhand spektraler Daten sollte durch die Darstellung und Untersuchung analoger Dicarbonylylide gestützt werden. Deren Darstellung durch Acylierung des Benzoylylids (IV) mit verschiedensten Acrylsäurederivaten zeigte bereits beschriebene Schwierigkeiten. Als Beispiel eines durch zwei Ketogruppen stabilisierten Ylids wird im folgenden das Cyclopenten-3,5-dionyliden-4-triphenylphosphoran (XII) beschrieben:

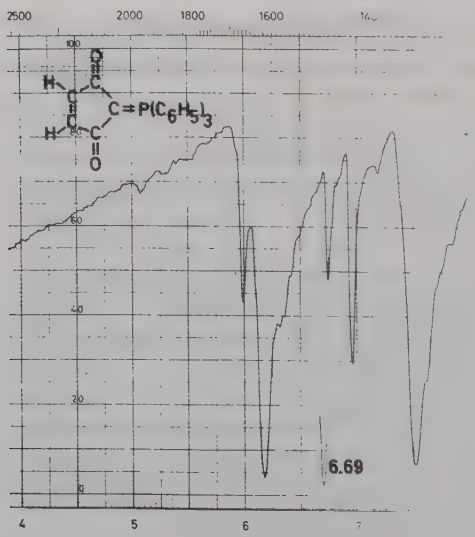


XII

Das Cyclopenten-3,5-dion (XI) wurde aus dem käuflichen[27] Diolgemisch durch Oxidation[28] mit Chromtrioxid in Schwefelsäure dargestellt. Als CH-acide Verbindung, die sich im sauren Medium mit Aldehyden kondensieren lässt[29], bot sie sich zur Kondensation mit Phosphindichloriden[30] zum Phosphorylid (XII) an.

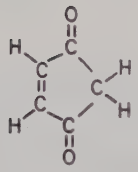
Das Phosphorylid (XII) ist eine kristalline Verbindung, die bei 185°C schmilzt. Sie wurde durch Analyse, IR-, NMR- und Massenspektrum charakterisiert. In der folgenden Abbildung 4 wird der Bereich des IR-Spektrums dieser Verbindung (XII) wiedergegeben, in der die Carbonylabsorption gemessen wurde:

Abb. 4 Ausschnitt aus dem IR-Spektrum des Cyclopenten-3,5-dionyliden-4-triphenylphosphorans (XII).

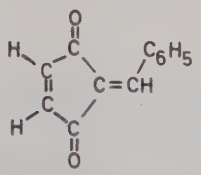


In der folgenden Tabelle sind die Carbonylschwingungsfrequenzen des Dions (XI)[31], seines Kondensationsproduktes mit Benzaldehyd, des 4-Benzyliden-cyclopenten-3,5-dion (XIII) und des cyclischen Diketoylides (XII) aufgeführt:

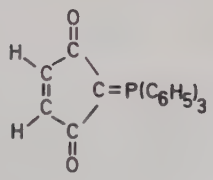
Tabelle 6 Carbonylschwingungsfrequenzen von Cyclopenten-3,5-dion (XI), seinem Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd (XIII) und dem korrespondierendem Diketoylid(XII).



XI



XIII



XII

Verbindung	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})
XI	1748/1712
XIII	1748/1686
XII	1620

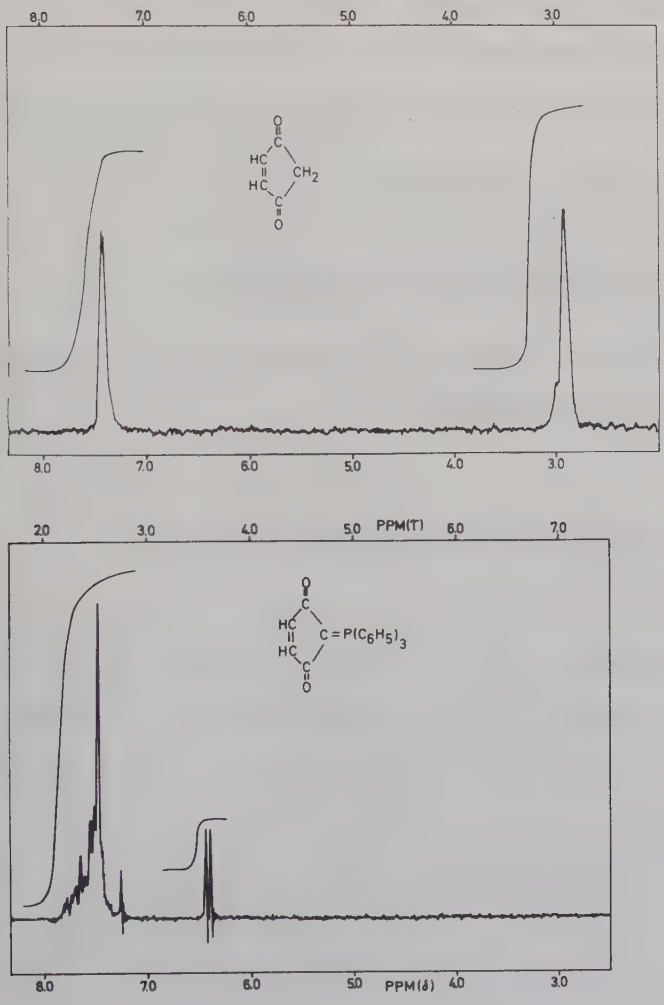
Man findet eine Verschiebung der Carbonylfrequenz in dem langwelligeren Bereich in dem Masse, wie die Elektronendichte am Methylenkohlenstoff zunimmt. Während die Ylide, die mit nur einer Carbonylgruppe stabilisiert sind (IV und X), bei etwa 1530 cm^{-1} absorbieren, führt die zweite Carbonylgruppe des cy-

clischen Diketoylids (XII) zu einer Verteilung der negativen Ladung des Ylidcarbanions auf beide Carbonylgruppen, die dadurch bei wesentlich höherer Wellenzahl absorbieren als die Monoketoylide.

Im Vergleich hierzu liegt das Sulfonylketoylid (V) mit seiner Carbonylabsorption (1550 cm^{-1}) trotz der zusätzlichen Stabilisierung durch die Sulfonylgruppe in der Grössenordnung der Monoketoylide (IV; X). Dies entspricht der unsymmetrischen Ladungsverteilung in dem Sulfonylketoylid (V), die bereits NMR-spektroskopisch festgestellt wurde.

Im NMR-Spektrum des Cyclopenten-3,5-dions (XI) absorbieren die olefinischen Protonen bei τ = 2,85 ppm und werden im entsprechenden Diketoylid (XII) auf τ = 3,59 ppm verschoben. Die sich hieraus ableitende grössere Abschirmung der olefinischen Protonen durch grössere Elektronendichte in der Doppelbindung ist durch den Ersatz der Methylengruppe im Dion durch das Ylidcarbanion und der dadurch herabgesetzten Wechselwirkung zwischen Carbonylgruppe und der Doppelbindung begründet.

Abb. 5 NMR-Spektren von Cyclopenten-3,5-dion (XI) und Cyclopenten-3,5-dionyliden-4-triphenylphosphoran(XII).



Das Signal der olefinischen Protonen tritt nicht wie erwartet als Singlett, sondern als Doublett mit einer Kopplung von 3 Hz auf. Man kann auf eine Kopplung mit dem Phosphor schliessen, wenn auch dessen Abstand zu den Protonen sehr weit ist. Ebenso findet man bei Phosphabenzolen Kopplungen mit dem Proton am C-Atom 3 von 2 Hz, die bei Substituenten, die den Phosphor posivitieren, bis auf 30 Hz ansteigen[32].

II.3. Triphenylphosphonium-carbamoyl-methylide

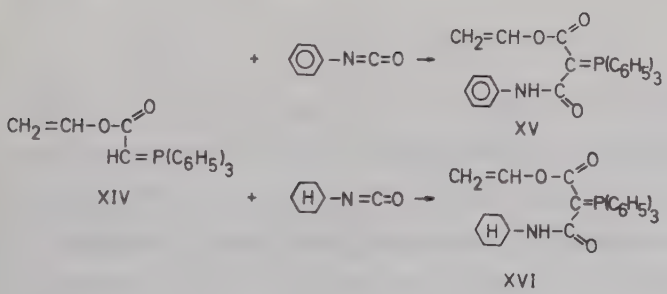
Als weitere Typen ungesättigter Ylide wurden O-Vinyl- und N-Vinyl-carbamoylylide dargestellt.

II.3.1. Darstellung und Charakterisierung von Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-carbamoyl-methyliden

Ausgangsverbindung zur Synthese der Carbamoylylide war das Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-methylid (XIV)[33], das radikalisch nicht polymerisierbar ist. Es kann dadurch erklärt werden, dass durch die Mesomerie zwischen der Ylidbindung und der Carbonylgruppe diese Verbindung weniger einem radikalisch gut polymerisierbaren Ester als vielmehr einem O-Vinyläther ähnelt, der normalerweise radikalisch schwer zu polymerisieren ist (s.Abschnitt II.4.2.). Eine Substitution am Ylidkohlenstoff durch eine Gruppe, wie z.B. die Benzoylgruppe, die die "äther-

ähnliche" Struktur durch Konjugation mit der Ylidbindung stört, sollte zu Yliden führen, die etwa die Polymerisationstendenz von Vinylestern besitzen. Verschiedene Versuche, das Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-methylid (XIV) mit Benzoylchlorid zu acylieren, war jedoch erfolglos. Die Entstehung von Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxyd, die aus nicht kristallisierenden Ölen durch Säulenchromatographie isoliert wurden, weist auf andersartige Reaktionen hin[34], die jedoch nicht weiter untersucht worden sind. Eine andere Substitutionsmöglichkeit besteht in der Umsetzung von monosubstituierten Yliden mit Isocyanaten zu disubstituierten[35].

Gemäss der folgenden Gleichung wurden die beiden Carbamoylylide (XV) und (XVI) dargestellt:



XIV

XV

XVI

In der folgenden Tabelle 7 sind einige Eigenschaften der beiden Ylide (XV; XVI) aufgeführt:

Tabelle 7 Ausbeuten, Schmelzpunkte und Löslichkeiten von Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-carbamoyl-methyliden (XV; XVI).

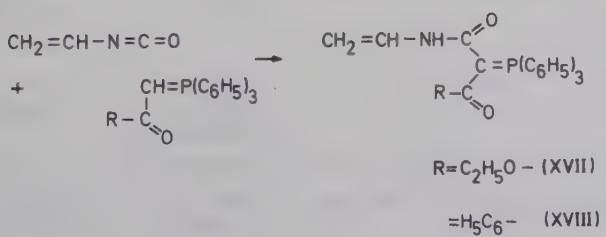
Verbindung	F_p	Ausbeute	löslich	schwer löslich
XV	179-181°C	85 %	Essigester DMF	Benzol Äther
XVI	164-165°C	14 %	Benzol Essigester	Petroläther Äther

Die Verbindungen XV und XVI wurden durch Analyse, IR-, NMR- und Massenspektrum charakterisiert. Die IR-Spektren der Verbindungen sind im Bereich von 1500 - 1670 cm^{-1}, die für die Ylidcarbonylabsorption interessant sind, sehr linienreich und werden gemeinsam mit dem IR-Spektren der N-Vinyl-carbamoylylide diskutiert. Hier sei nur angemerkt, dass oberhalb 1660 cm^{-1} keine Carbonylabsorption auftritt[35]. In den NMR-Spektren dieser Verbindung findet man die Signale der geminalen Protonen der Vinylgruppe bei etwa τ = 4 ppm. Eine Ableitung der früher diskutierten Δ-Werte bzw. $\tau_{H_B} - \tau_{H_C}$ -Werte, um damit auf die-

sem Wege Einblick in die Ladungsverteilung des Systems zu erhalten, ist wegen der Signallage des H_C-Protons der Vinylgruppe in dem Multiplett der Phenylkern bei etwa τ = 2,7 ppm nicht möglich. Die Lage dieses Protonensignals stimmt mit der in O-Vinylestern überein, bei denen für das H_C-Proton eine mittlere, relativ substituentenunabhängige Lage von τ = 2,74 ppm gefunden wurde[33 b)]. An dieser Stelle sei bereits erwähnt, dass das carbamoylsubstituierte Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-methylid (XV) radikalisch homo- und copolymerisiert wurde. Dadurch konnten die Überlegungen über die "ätherähnliche" Struktur (Abschnitt II.4.2.) des radikalisch nicht polymerisierbaren Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-methylids (XIV) bestätigt werden.

II. 3.2. Darstellung und Charakterisierung von Triphenylphosphonium-N-vinyl-carbamoyl-methyliden

Durch die Reaktionsfähigkeit von Isocyanaten mit monsubstituierten Methyliden[35)] bot sich die Synthese von N-Vinyl-carbamoylyliden durch Umsetzung von einfach substituierten Yliden mit Vinylisocyanat gemäss der folgenden Gleichung an:

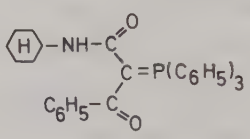


R=C_2H_5O- (XVII)

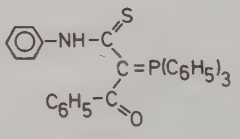
=H_5C_6- (XVIII)

In der folgenden Tabelle 8 sind einige Eigenschaften dieser Ylide und der analog dargestellten Modellsubstanzen, die zur Diskussion der IR-Daten benötigt wurden, zusammengefasst:

Modellverbindungen



XIX



XX

Tabelle 8 Schmelzpunkte, Ausbeuten und Löslichkeit von Triphenylphosphonium-N-Vinyl-carbamoyl-methyliden und Modellverbindungen.

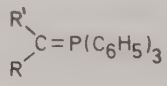
Substanz	F_p	Ausbeute	löslich	schwer löslich
XVII	193-194°C	41,0 %	Äthyl-acetat THF	Äther Petroläther
XVIII	189-190°C	21,3 %	Dioxan DMF	Benzol Petroläther
XIX	230°C	35,0 %	Chloro-form Benzol	Äther Petroläther
XX	172°C	54,0 %	Chloro-form Benzol	Äther Petroläther

II.3.3. Diskussion der IR-Spektren der Vinyl-carbamoyl-methylide

II.3.3.1. Diskussion der IR-Daten der Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-carbamoyl-methylide

Zur Diskussion der IR-Spektren der Carbamoylylide werden die Absorptionen der Carbonylgruppen und die Lage der Amid-II-Bande herangezogen. Die Vinylgruppe zeigt im IR-Spektrum keine Substituentenabhängigkeit und wird zudem meistens von einer Carbonylabsorption überlagert. In der folgenden Tabelle 9 werden die Lagen der Carbonyl- und Amid-II-Banden der O-Vinylesterylide (XIV; XV; XVI) und einiger Modellsubstanzen angegeben. Die Synthese der Modellsubstanzen und die Übernahme IR-spektraler Daten aus der Literatur wurden notwendig, nachdem sich herausstellte, dass die Spektren der Carbovinyloxy-methylide im Bereich von 1500 - 1700 cm^{-1} wegen des Auftretens der Carbonyl-, Amid-II-, Vinyl- und Phenylabsorptionen sehr linienreich sind und eine Zuordnung der Banden ohne zusätzliche spektrale Daten nicht möglich ist.

Tabelle 9 Carbonyl- und Amid-II-banden der Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-carbamoyl-methylide und der Modellsubstanzen.



Nr.	R	R'	$\nu_{C=O}$ (Ester) (cm^{-1})	$\nu_{C=O}$ (Carbamoyl) (cm^{-1})	$\nu_{Amid-II}$ (cm^{-1})
XXI	H-	C_2H_5-O-CO	1620	-	-
XIV	H-	CH_2=CH-O-CO	1645	-	-
XV	CO-NH-C_6H_5	CH_2=CH-O-CO	1640	1590	1542
XVI	CO-NH-cycl.C_6H_{11}	CH_2=CH-O-CO	1640	1590	1540
XXII[37]	CO-N(C_6H_5)$_2$	H	-	1570	+
XIX	CO-NH-cycl.C_6H_{11}	C_6H_5-CO-	++	1602	++
XX	CS-NH-C_6H_5	C_6H_5-CO-	+++	-	-

\+ keine Angabe in der Literaturstelle[37]

++ Ketocarbonyl: um 1500 cm^{-1}, genaue Zuordnung wegen Überlagerung mit Amid-II-bande nicht sicher

+++ Ketocarbonylabsorption bei 1520 cm^{-1}

Bei den O-Vinylesteryliden XIV, XV und XVI zeigt sich die Carbonylabsorption als lagekonstant bei etwa 1640 cm^{-1}. Dabei ist die Bandenverschiebung bei der Substitution des unsubstituierten Vinylesterylids XIV durch die Carbamoylgruppe zu dem disubstituierten Ylid XV um 5 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen überraschend gering. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass sterische Effekte, die eine Coplanarität als Voraussetzung einer ungehinderten Konjugation des Gesamtsystemes stören, für diese geringe Differenz verantwortlich zu machen sind. Die Amid-II-bande, die bei beiden Yliden (XV und XVI) bei etwa 1541 cm^{-1} liegt, zeigt die bekannte Substituentenunabhängigkeit verschieden N-substituierter Amide[36].

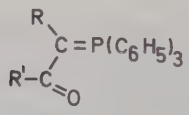
Die Lage der Carbamoylabsorption wurde durch Synthese des Carbamoyl(XIX)- und des Thiocarbamoylylids (XX) und Vergleich ihrer IR-Spektren bestimmt. Während beide Ylide eine starke Absorption um 1520 cm^{-1} zeigen, die, wie noch diskutiert wird, der Ketocarbonylgruppe zuzuordnen ist, zeigt nur das Carbamoylylid (XIX) eine starke Absorption bei 1602 cm^{-1}, die der Carbamoylgruppe zugeordnet wird.

Analog hierzu wurden die Banden der Carbamoylylide (XV) und (XVI) bei 1590 cm^{-1} der Carbamoylgruppe zugeordnet; sie liegen damit gegenüber dem monosubstituierten Carbamoylylid (XXII) um 20 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben. Die bei 1615 cm^{-1} auftretende Absorption im Ylid XV wird der benzolischen C=C-Schwingung zugeordnet; sie fehlt bei der entsprechenden Cyclohexylverbindung (XVI).

II.3.3.2. Diskussion der IR-Daten der Triphenylphosphonium-N-vinyl-carbamoyl-methylide

In der folgenden Tabelle 10 werden die Carbamoyl- und Ketoabsorptionen im IR-Spektrum verschieden carbamoylsubstituierter Ketoylide und entsprechende Modellsubstanzen aufgeführt:

Tabelle 10 Carbamoyl- und Ketoabsorptionen im IR-Spektrum einiger carbamoylsubstituierter Ketoylide und entsprechender Modellsubstanzen.

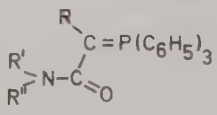


Nr.	R	R'	$\nu_{CO\text{-Keto}}$ (cm^{-1})	$\nu_{CO\text{-Carbamoyl}}$ (cm^{-1})
XIX	cycl.C_6H_{11}-NH-CO-	C_6H_5-	1515	1602
XX	C_6H_5-NH-CS-	C_6H_5-	1502	-
XVIII	CH_2=CH-NH-CO-	C_6H_5-	1500	1614
IV	H-	C_6H_5-	1512	-
XXII[37]	H-	$(C_6H_5)_2N$-	-	1570

In den Spektren dieser Verbindungen treten zwei getrennte Carbonylgruppen auf; die Ketogruppe absorbiert etwa in dem Bereich, in dem das zugrunde liegende Benzoylylid (IV) absorbiert. Verwunderlich ist die Verschiebung der Ketogruppe in Benzoylylidderivaten (XVIII, XX) zu noch geringeren Wellenzahlen als im Benzoylylid (IV). Sie deutet auf zusätzliche, intramolekulare Struktureffekte (z.B. Wasserstoffbrückenbindung) in diesen Yliden hin. Die Carbamoylgruppe, die in dem unsubstituierten Carbamoylylid (XXII) bei 1570 cm^{-1} absorbiert, verschiebt ihre Bande durch den Einfluss einer konjugationsfähigen Ketogruppe auf das Ylidcarbanion folgerichtig um 32 cm^{-1} (XIX) bis 44 cm^{-1} (XVIII) zu grösseren Wellenzahlen.

Während die Verschiebung der Ketogruppenabsorption der carbamoylsubstituierten Benzoylylide in den langwelligeren Bereich (XVIII, XX) weder induktiv noch mesomer zu deuten ist und, wie bereits erwähnt, auf intramolekularen Wechselwirkungen beruhen kann, zeigt die Carbamoylgruppe eine schwache, sinnvolle Substituentabhängigkeit von verschiedenen Substituenten an dem Ylidcarbanion. Dazu werden in Tabelle 11 entsprechende Werte zusammengestellt, die diese Abhängigkeit veranschaulichen.

Tabelle 11 Carbonylabsorption der Carbamoylgruppe einiger substituierter Carbamoylylide.



Nr.	R'	R''	R	$\tilde{\nu}$ C=O (Carbamoyl) (cm^{-1})
XXII[37]	C_6H_5	C_6H_5	H	1570
XVI	cycl.C_6H_{11}	H	CH_2=CH-O-CO	1590
XV	C_6H_5	H	CH_2=CH-O-CO	1590
XIX	cycl.C_6H_{11}	H	C_6H_5-CO	1602
XVIII	CH_2=CH	H	C_6H_5-CO	1614

Man findet eine Verschiebung der Carbamoylabsorption in dem kurzwelligen Bereich in dem Masse, wie die Elektronendelokalisationstendenz der Substituenten von -H über -COOR bis -COR ansteigt. Eine weitere Beobachtung ist möglich, wenn man Ester-carbamoylylide (XVI; XV) mit den Keto-carbamoylyliden XVIII und XIX vergleicht; während trotz recht unterschied-

licher N-Substitution bei den Ester-carbamoylyliden (XVI; XV) die Carbamoylabsorption lagekonstant bei 1590 cm^{-1} liegt, finden wir im Gegensatz zu diesen bei Keto-carbamoylyliden XVIII und XIX eine deutliche Abhängigkeit von der Substitution am Stickstoff. Sie ist in substituierten Säureamiden gleichsinnig wie in diesen Beispielen. Während demnach in den Keto-carbamoylyliden (XVIII; XIX) die NH-CO-Mesomerie denen der Säureamide entspricht, kann man sie für die Estercarbamoylylide (XV; XVI) nicht diskutieren. Eine Deutungsmöglichkeit soll auf Grund unterschiedlicher Elektronenverteilung in den beiden Ylidtypen mit den folgenden Formeln aufgezeigt werden:

XV ; XVI

XVIII ; XIX

Sie basiert auf der unterschiedlichen Mesomeriemöglichkeit des Ylidcarbanions mit einer Carbonyl- bzw. Carboxylgruppe

und führt in den Ester-carbamoylyliden zu einer teilweisen Aufhebung der NH-CO-Wechselwirkung. Eine NMR-spektrale Unterstützung dieser Deutung war wegen der Überlagerung der Signale der Phenylkerne mit dem des H_C-Protons in diesen Verbindungen nicht möglich.

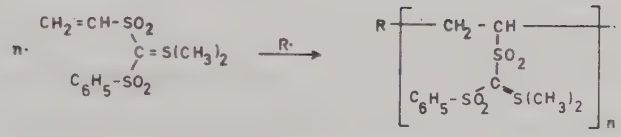
II.4. Polymerisations- und Copolymerisationsverhalten von Vinylyliden

Von den ersten polymerisationsfähigen Vinylyliden wurde im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit berichtet[7].

II.4.1. Polymerisations- und Copolymerisationsverhalten von Vinylsulfonyl-methyliden

Die radikalische Polymerisationsfähigkeit der Vinylgruppe hängt von der Stabilität der Radikale und von der Polarität der Doppelbindung ab. Aus NMR-spektroskopischen Daten (s. Tabelle 3) geht hervor, dass die geminalen Protonen der Vinylgruppe in den Yliden im Vergleich zu denen des Disulfons stärker abgeschirmt sind, was einer geringeren Polarität der Doppelbindung entspricht. Man sollte deswegen eine höhe Polymerisationstendenz bei radikalischer Initiierung erwarten. Die Polymerisation des Dimethylsulfonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonyl-methylids (II) wurde mit Azoisobuttersäurenitril (AJBN) in Dioxan bzw. Dimethylformamid durchgeführt.

Das Polymere konnte isoliert und durch mehrmaliges Umfällen gereinigt werden.

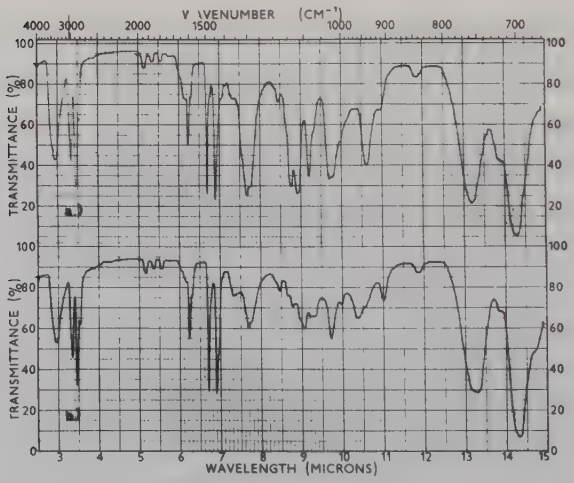


Es stellt mit einer Viskosität von (η) = 0,019 (100 ml/g) ein Polymerisat geringen Polymerisationsgrades dar. Im IR-Spektrum des Polymeren fehlt erwartungsgemäss das der Vinylgruppe zuzuordnende Signal bei 970 cm^{-1}. Ferner zeigt das IR-Spektrum die für Polymere typischen verbreiterten, vielfach unscharfen Banden. Verschiebungen der Sulfonabsorptionsbanden sind trotz des Überganges der Vinylgruppe in eine aliphatische Kette nicht messbar; das entspricht der Lagestabilität der Sulfonylvalenzschwingungsfrequenzen (Abb. 1). Die monomeren und polymeren Verbindungen unterscheiden sich stark in der Löslichkeit. So fällt das Polymere bei der Polymerisation in Dioxan aus und lässt sich durch Extraktion mit siedendem Wasser vom Monomeren trennen.

Zur weiteren Untersuchung des Polymerisationsverhaltens wurden die Vinylsulfonylylide (II; III) mit Styrol in Dimethylformamid und das Vinylsulfonylylid (III) mit Vinylacetat eben-

falls in Dimethylformamid radikalisch copolymerisiert. Die Copolymerisate wurden durch mehrfaches Umfällen aus Methanol gereinigt; die folgende Abbildung gibt die IR-Spektren beider Copolymerisate mit Styrol wieder.

Abb. 6 IR-Absorptionsspektren von dem Copolymerisat des Schwefelylids (II) mit Styrol (a.) und des Phosphorylids (III) mit Styrol (b.).



Der Einbau der Ylide in das Polystyrol lässt sich an den SO_2-Banden nachweisen; für das Copolymerisat des Schwefelylids mit Styrol (a.) liegen sie bei etwa 1300 cm^{-1} und 1130 cm^{-1}; für das des Phosphorylids mit Styrol (b.) bei etwa 1300 cm^{-1} und 1100 cm^{-1}.

Aus den Analysen lassen sich in der Tabelle 12 aufgeführte Einbauverhältnisse berechnen. Die Viskositäten der Copolymeren wurden in Benzol gemessen und entsprechen Molekulargewichten von ca. 20 000.

Tabelle 12 Copolymerisation von Vinylsulfonylyliden (M_1) mit Styrol (M_2).

Monomeres M_1	Monomermischung (in Mol) M_1 : M_2	Einbauverhältnis im Polymerisat m_1 : m_2	Viskosität (η) (100 ml/g)
II	1 : 3	1 : 9	0,165
III	1 : 10	1 : 21	0,165

Aus den Einbauverhältnissen der Monomeren (II; III) in die Copolymeren lässt sich ableiten, dass die Reaktionsfähigkeit der beiden Vinylsulfonylylide (II; III) gegenüber Styrol etwa der des Vinylmethylsulfons entspricht. Das bedeutet, dass der Einfluss der Substituenten der Vinylsulfonylgruppe auf das Polymerisationsverhalten gering ist. Mit den in Tabelle 12 angegebenen Monomermischungen von 1 : 3 bzw. 1 : 10 und den bekannten Parametern r_1 = 0,01 und r_2 = 2

des Vinylmethylsulfons[38)] lassen sich für das Copolymerisat dieses Monomeren mit Styrol Einbauverhältnisse von 1 : 9 und 1 : 21 berechnen.

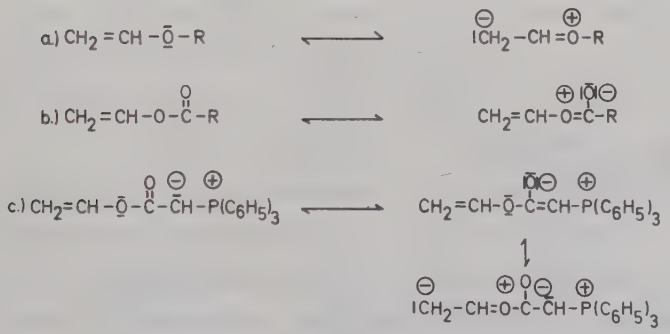
II.4.2. Polymerisations- und Copolymerisationsverhalten von Vinyl-carbamoyl-methyliden

Wie bereits erwähnt, waren alle Versuche[33a)], das unsubstituierte O-Vinylesterylid (XIV) radikalisch zu polymerisieren und zu copolymerisieren, erfolglos. Um zunächst auszuschliessen, dass Esterylide die radikalische Polymerisation inhibieren, wurden verschiedene Polymerisationen von Styrol mit konstanter Azoisobuttersäurenitril-Konzentration (AJBN) und steigender Menge des gesättigten Triphenylphosphonium-carbäthoxymethylids (XXI) polymerisiert. In der folgenden Tabelle 13 sind die Versuche zur Ermittlung der Übertragungskonstanten zusammengefasst.

Tabelle 13 Radikalische Polymerisation von Styrol mit AJBN in Gegenwart von Triphenylphosphonium-carbäthoxymethylid.

	gesättigtes Ylid (XXI)	(η)	$\bar{M}$	$\bar{P}$
2ml Styrol + 32ml AJBN	10 mg	0,43	69 900	672
	100 mg	0,40	64 500	620
	300 mg	0,36	58 900	566

Hieraus lässt sich für das Äthylesterylid in erster Näherung die Übertragungskonstante $K_{Ü} = 700 \times 10^{-5}$ ermitteln.
Da die Struktur von Esteryliden die radikalische Polymerisation von Vinylverbindungen nicht inhibiert, sollte der Grund der Schwierigkeit, das Vinylesterylid (XIV) zu polymerisieren, in der Elektronenverteilung in diesem System zu suchen sein. In den folgenden Formeln wird eine Deutungsmöglichkeit aufgezeigt.



Normalerweise ist es nicht möglich, Vinylalkyläther radikalisch zu polymerisieren, vor allem, weil deren Vinylgruppe durch den +M-Effekt des Äthersauerstoffs stark polarisiert ist (a.).
Im Vinylester (b.) bevorzugt der Sauerstoff die Konjugation mit der Carbonylgruppe; hieraus resultiert eine geringere Polarität der Vinyldoppelbindung, die sich in einer stark er-

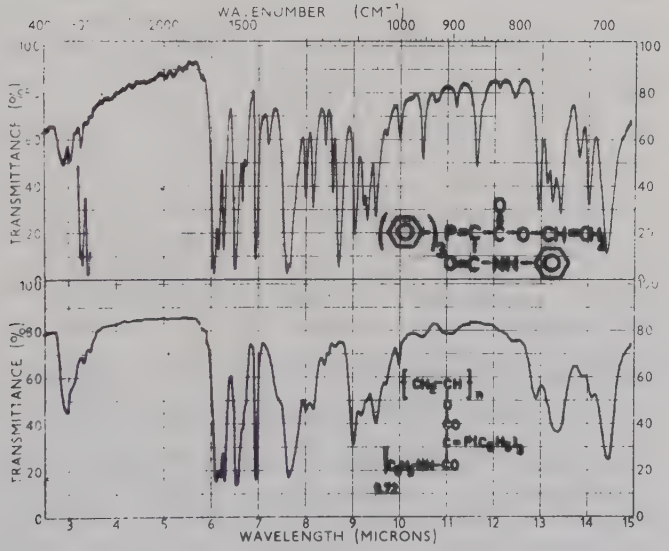
höhten radikalischen Polymerisationstendenz ausdrückt.
In dem O-Vinylesterylid (c.) wird diese Konjugation durch die Konjugation des Ylid-Carbanions mit der Carbonylgruppe erheblich vermindert. Deshalb erhöht sich die Wechselwirkung zwischen Estersauerstoff und Vinylgruppe, die zu deren "ätherähnlichen" Polarisierung führt, die radikalisch nur schwer angreifbar ist. Durch die Substitution des Wasserstoffs am Carbanion des O-Vinylesterylids (XIV) durch eine Gruppe, die das Carbanion zusätzlich zu stabilisieren vermag, sollte die Carbonylgruppe der Esterfunktion besser in der Lage sein, wie in normalen Estern, mit dem freien Elektronenpaar des Estersauerstoffs in Mesomerie zu treten und somit die "ätherähnliche" Polarisierung (c.) der Vinylgruppe zu verringern.
Wie bereits in Abschnitt II.3.1. erwähnt, war zur Prüfung dieser Überlegung der Wasserstoff am Carbanion des O-Vinylesterylids (XIV) durch die N-Phenyl-carbamoylgruppe ersetzt worden. Über das Polymerisationsverhalten des resultierenden Carbamoylylids (XV) wird im folgenden Abschnitt berichtet.

II.4.2.1. Radikalische Homopolymerisation von Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-N-phenyl-carbamoyl-methylid(XV)

Das O-Vinylcarbamoylylid XV wurde mit 1 Mol % Azoisobuttersäurenitril (AJBN) radikalisch in Benzol initiiert. Nach viertägiger Polymerisation bei 60°C konnte das Polymere durch Ausfällen in Methanol isoliert und durch dreimaliges Umfällen von nicht umgesetzten Monomeren gereinigt werden.

Die folgende Abbildung zeigt die IR-Spektren des Monomeren XV und seines radikalischen Polymerisates:

Abb. 7 IR-Spektren des monomeren und polymeren Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-N-phenylcarbamoyl-methylids (XV).



Im IR-Spektrum des Polymerisates fehlen die im Monomeren auftretenden und der Vinylgruppe zuzuordnenden Absorptionen bei 860 cm^{-1}.

II.4.2.2. Radikalische Copolymerisation von Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-N-phenyl-carbamoyl-methylid(XV) und von Triphenylphosphonium-N-vinylcarbamoyl-benzoyl-methylid (XVIII) mit Vinylacetat und Styrol

Vinylacetat wurde mit dem O-Vinyl-carbamoylylid (XV) und dem N-Vinyl-carbamoylylid (XVIII) in Dioxan mit AJBN radikalisch copolymerisiert. Die Copolymeren wurden zur Abtrennung der Monomeren mehrmals umgefällt. Der Einbau der ungesättigten Ylide in das Copolymerisat mit Vinylacetat kann IR-spektroskopisch durch Auftreten der Ylidcarbonyl- und Phenylabsorptionen im Spektrum des Polyvinylacetats nachgewiesen werden. Die folgende Tabelle 14 gibt Molverhältnisse der Monomerenmischung und die Einbauverhältnisse von Vinylacetat mit den Yliden XV und XVIII an, die aus den Analysen berechnet wurden.

Tabelle 14 Copolymerisation von O-Vinyl-carbamoylylid (XV; M_1) und N-Vinyl-carbamoylylid (XVIII; M_1) mit Vinylacetat (M_2) (in Substanz, 1 % AJBN, 60°C).

Monomeres	Monomermischung	Einbauverhältnis im Polymerisat
M_1	M_1 : M_2	m_1 : m_2
XV	1 : 16,2	1 : 16,4
XVIII	1 : 17,5	1 : 11,8

Wie sich aus der Tabelle 14 ergibt, ist das Verhältnis des ungesättigten Ylids (XV; m_1) zum Vinylacetat (m_2) im Polymeren gleich dem Molverhältnis der Ausgangsmischung. Bereits aus diesem einfachen Ansatz lässt sich qualitativ ableiten, dass die Polymerisationstendenz von Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-N-phenyl-carbamoyl-methylid (XV) nahezu gleich der des Vinylacetats ist. Das Triphenylphosphonium-N-vinyl-carbamoyl-benzoyl-methylid (XVIII) zeigt eine grössere Tendenz, mit sich selbst zu reagieren, als mit dem comonomeren Vinylacetat, wie sich aus dem höheren Einbauverhältnis gegenüber der Ausgangszusammensetzung ableiten lässt. Die Copolymeren wurden massenspektroskopisch (s. Abschnitt II.5.3.) charakterisiert. Die Ylide XV und XVIII wurden ebenfalls mit Styrol radikalisch copolymerisiert. Da die Copolymerisationstendenz der Ylide XV und XVIII etwa der des Vinylacetats entspricht, ist bei ihrer Copolymerisation mit Styrol nur geringer Einbau der Ylide in das Copolymere zu erwarten. Das stimmt mit den Ergebnissen in Tabelle 15 überein, in der die Molverhältnisse der Monomermischung den Einbauverhältnissen in den Copolymeren gegenübergestellt sind.

Tabelle 15 Copolymerisation von Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-N-phenyl-carbamoyl-methylid (XV; M_1) und Triphenylphosphonium-N-vinyl-carbamoyl-benzoyl-methylid (XVIII; M_1) mit Styrol (M_2).

Monomeres	Monomermischung	Einbauverhältnis
M_1	M_1 : M_2	m_1 : m_2
XV	1 : 13,6	1 : 160
XVIII	1 : 12,1	1 : 81

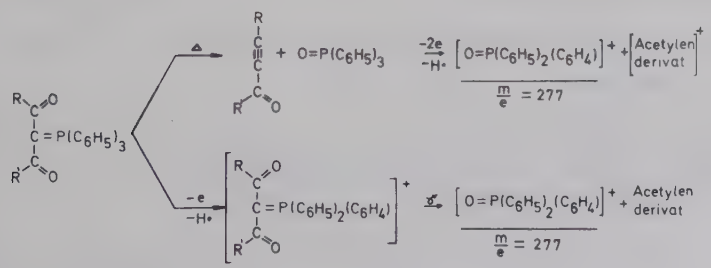
Da ausgesprochen wenig Ylid eingebaut wird, findet man erwartungsgemäss im IR-Spektrum kaum noch Hinweise auf Ylidabsorptionen, sondern erhält nahezu reine Styrolspektren. Überraschenderweise lassen sich die auch analytisch nur schwer fassbaren Ylidmonomereinheiten jedoch deutlich im Massenspektrometer nachweisen, wie im Abschnitt II.5.3. noch gezeigt wird. Damit erweist sich auch für Polymere die Massenspektrometrie als zuverlässiges Verfahren zum Nachweis geringen Einbaus von Comonomeren oder Fremdgruppen, besonders dann, wenn diese thermisch leicht und charakteristisch abspalten und zerfallen.

II.5. Massenspektroskopische Untersuchung der Vinylylide

Voraussetzung zur massenspektroskopischen Strukturuntersuchung von polymeren Yliden ist die Deutung der Massenspektren der monomeren Ylide. Deshalb werden die Zerfallsreaktionen der verschiedenen Ylidgruppen in Massenspektrometern untersucht.

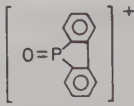
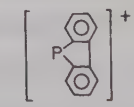
II.5.1. Allgemeine Zerfallsmechanismen der Vinylylide im Massenspektrometer

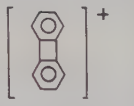
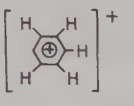
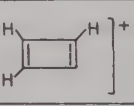
Die Massenspektren aller neu dargestellten Ylide wurden aufgenommen und miteinander verglichen. Als Ergebnis dieser Untersuchungen lässt sich feststellen, dass die Ylide, deren Carbanion durch eine (oder zwei) Carbonyl-, Carboxyl-, Carbamoyl- oder Sulfonylgruppe stabilisiert sind, unter den Bedingungen des massenspektrometrischen Zerfalls teilweise zu Triphenylphosphinoxyd umlagern, dessen (M-1)-Pik und Zerfallsspektrum immer gefunden werden. Die Bildung von Triphenylphosphinoxyd als allen untersuchten Yliden gemeinsame Zerfallsreaktion ist folgendermassen erklärbar:



Die charakteristischen Bruchstücke des Zerfalls von Triphenylphosphinoxyd, die in dessen Massenspektrum und denen der Ylide auftreten, werden in Tabelle 16 angegeben.

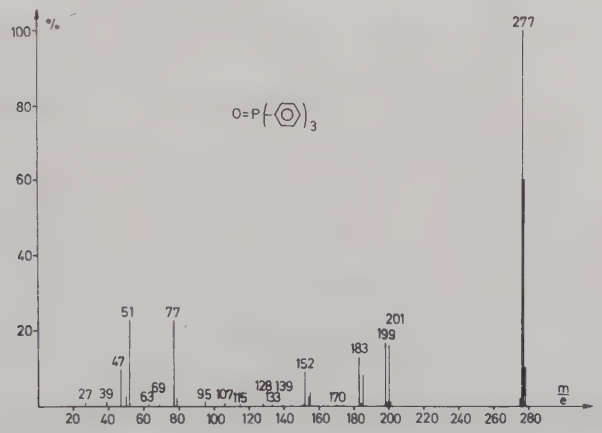
Tabelle 16 Charakteristische Bruchstücke und Massenzahlen des massenspektrometrischen Zerfalls von Triphenylphosphinoxyd.

m/e	Bruchstück
277	$[O{=}P(C_6H_5)_2(C_6H_4)]^+$
201	$[O{=}P(C_6H_5)_2]^+$
199	
183	

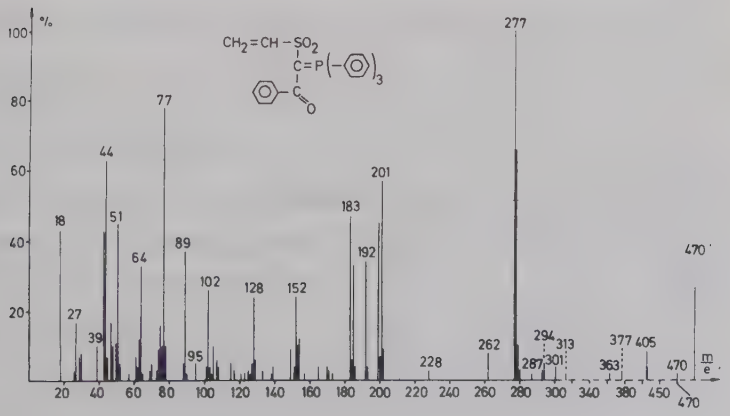
m/e	Bruchstück
152	
77	
51	
47	$[O{=}P]^+$

Die Intensität der MZ 277 schwankt zwischen 15 % (IX) und 100 % (XVIII; V). Als Beispiel dieses allgemeinen Zerfalls der untersuchten Ylide werden in der Abbildung 8 die Massenspektren von Triphenylphosphinoxyd und einem der untersuchten Ylide (V) angeführt:

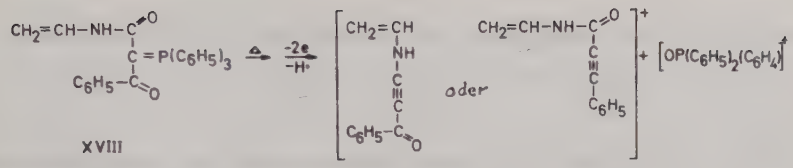
Abb. 8 Massenspektrometrisches Zerfallsspektrum von Triphenylphosphinoxyd.



Massenspektrometrisches Zerfallsspektrum von Sulfonyl-ketoylid (V).



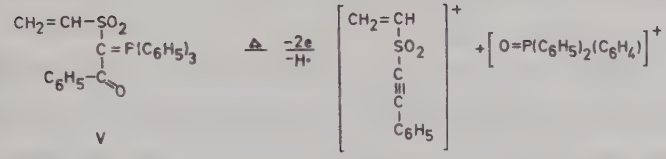
Bei allen Yliden, nicht aber bei dem vergleichsweise gemessenen Triphenylphosphinoxyd, treten kennzeichnend auch die Massenzahlen 262 $(P(C_6H_5)_3)^+$ und 185 $(P(C_6H_5)_2)^+$ auf, die dem Triphenylphosphin zuzuordnen sind. Sie weisen auf die zusätzliche Abspaltung von Triphenylphosphin in allen untersuchten Yliden hin. Es ist noch zu diskutieren, ob es sich bei der Umlagerung zu Triphenylphosphinoxyd um einen pyrolytischen Prozess vor der Ionisation oder um einen Ionisationsprozess handelt. Da die Darstellung von substituierten Acetylenen durch Pyrolyse von Diketoyliden unter Eliminierung von Triphenylphosphinoxyd bereits beschrieben wurde[39], erscheint diese Möglichkeit auch in diesen Fällen wahrscheinlich. Bei einer pyrolytischen Spaltung würden zwei Substanzen, das Acetylenderivat und Triphenylphosphinoxyd, entstehen, in die Ionisationskammer eintreten und dort ionisiert werden. Man wird neben dem Massenpik des Triphenylphosphinoxyds den des entsprechenden Acetylens erwarten können, wenn das entsprechende Kation ausreichend stabilisiert ist. Untersucht man daraufhin die Spektren, findet man für zwei Ylide den Hinweis auf Entstehung des Acetylens im Pyrolysator. Das folgende Schema zeigt die beiden Verbindungen mit den Intensitäten der Bruchstücke:



XVIII

$\frac{m}{e}$ = 171 (5%) $\frac{m}{e}$ = 277 (100%)

und



V

$\frac{m}{e}$ = 192 (40%) $\frac{m}{e}$ = 277 (100%)

Ein weiterer Abbau des Sulfonylacetylens (MZ 192) ist über eine bei Sulfonen häufig zu beobachtende Eliminierung der SO_2 - Gruppe zu einem Bruchstück der Masse $\frac{m}{e}$ = 128 (25 %) zu beobachten. Durch das Auftreten der Massenpiks der Acetylene und des Triphenylphosphinoxyds im Spektrum der Ylide V und XVIII ist ein teilweise pyrolytischer Zerfall nachgewiesen. Dass diese Pyrolyse jedoch nicht vollständig ist, zeigt das Auftreten der Massenpiks der Ylide.

Bei allen anderen Yliden findet sich zwar die Molekülmasse und die Masse des Triphenylphosphinoxyds, nicht aber der Massenpik des korrespondierenden Acetylens. Es ist möglich, dass die Acetylene pyrolytisch zwar entstehen, aber so unstabil sind, dass sie keinen Molekülpik zeigen. Oder aber der Zerfall der Ylide erfolgt erst nach der Ionisation unter Bildung des Tri-

phenylphosphinoxyd-kations und eines neutralen Acetylenderivates, das nicht registriert wird.

II.5.2. Massenspektrometrische Untersuchung des monomeren Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-methylids (XIV) und seiner carbamoylsubstituierten Derivate (XV und XVI)

In den drei Yliden (XIV, XV, XVI) treten gemäss der allgemeinen Diskussion die Molekülpiks und die Zerfallspektren von Triphenylphosphinoxyd (MZ 277 mit etwa 60 %) und von Triphenylphosphin (10 - 40 % für MZ 262) auf. In der folgenden Tabelle 17 werden weitere Schlüsselbruchstücke des Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-methylids (XIV) mit $\frac{m}{e}$ - Werten und Intensitäten zusammengestellt.

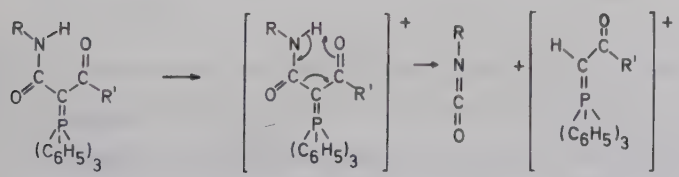
Tabelle 17 Bruchstücke mit Intensitäten im massenspektrometrischen Zerfall von Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-methylid (XIV).

$\frac{m}{e}$	Intensität	Bruchstück
346	19 %	Molekülion
303	100 %	$(CO\text{-}CH{=}P\emptyset_3)^+$
228	10 %	$(HOCH\text{-}CH{=}P\emptyset_2)^+$
165	55 %	$(OCO\text{-}CH{=}P\emptyset)^+$
43	62 %	$(CH_2{=}CH\text{-}O)^+$

Die tabellierten Bruchstücke finden sich, wenn auch teilweise in geringerer Intensität, in den Massenspektren der Ylide XV und XVI wieder.

Eine weitere charakteristische Zerfallsreaktion der Carbamoylylide ist die Abspaltung des Ausgangsisocyanats. Im Fall des Ylids XVI tritt bei $\frac{m}{e}$ = 125 die Masse des Cyclohexylisocyanats mit einer Intensität von 5 %, im Spektrum des Ylids XV bei $\frac{m}{e}$ = 119 die Masse des Phenylisocyanats mit einer Intensität von 27 % auf. Dass es sich tatsächlich um die Isocyanate handelt, beweist besonders das Spektrum des Ylids XV, in dem als doppeltionisiertes Bruchstück die halbe Masse des Phenylisocyanats ($_{2}\frac{m}{e}$ = 59,5), wie im Spektrum des reinen Isocyanates, auftritt.

Die Rückspaltung der Ylide XV und XVI in das Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-methylid (XIV) und das entsprechende Isocyanat ist thermisch möglich. Aber da auch hier das Molekülion der Ylide auftritt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass gleichzeitig eine Umlagerung des Carbamoylylids (XV;XVI) im Ionisator im Sinne einer McLafferty-Umlagerung stattfindet:



R: C_6H_5; cycl. C_6H_{11}; CH_2=CH;

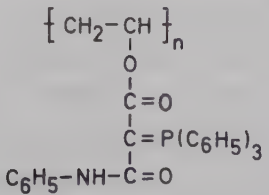
R': O-CH=CH_2; C_6H_5;

Wahrscheinlich wird jedoch, analog der Rückspaltung von freien Isocyanaten aus "verkappten" Isocyanaten, die thermische Reaktion bevorzugt sein.
Auch das N-Vinyl-carbamoylylid (XVIII) zerfällt in Vinylisocyanat und Benzoylylid (IV), dessen Massenpik ($\frac{m}{e}$ = 380) mit einer Intensität von 50 % auftritt. Besonders auffällig in diesem Sinne zerfällt das Thiocarbamoylylid (XX), das keine Massenzahl über 380 anzeigt, sondern quantitativ ein Überlagerungsspektrum der Ausgangsverbindungen, nämlich Isothiocyanat und Triphenylphosphonium-benzoyl-methylid (IV), gibt. Auch der Zerfall der polymeren Ylide weist auf eine thermische Abspaltungsreaktion hin.
Die Entstehung von Triphenylphosphinoxyd, Triphenylphosphin und die Rückspaltung von Carbamoylylid in Isocyanat und Ausgangsylid ist durch das vorliegende Material gesichert und ist für weitere analoge Carbonyl-, Carboxyl-, Carbamoyl- und Sulfonyl-methylide zu erwarten.

II.5.3. Massenspektroskopische Untersuchung von polymeren Yliden

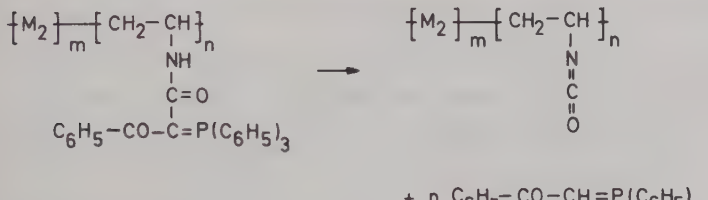
Bisher wurde relativ wenig über massenspektroskopische Untersuchungen an Polymeren berichtet[40]. Die ersten systematischen Arbeiten auf dem Peptidgebiet wurden von Biemann[41] und McLafferty[42] durchgeführt, die inzwischen zu Sequenz-

analysen von Oligo- und Polypeptiden mit Hilfe der Massenspektroskopie führten. Bei der Untersuchung von makromolekularen Verbindungen wird das Polymere zunächst pyrolytisch gespalten; diese Pyrolysebruchstücke werden dann massenspektrometrisch untersucht. Die Untersuchung vereinfachend kann die Pyrolysereaktion makromolekularer Verbindungen direkt im Massenspektrometer durchgeführt werden. Auf diese Weise wurden die Strukturen radikalisch und anionisch dargestellter Polyvinylmethylendisulfone klar unterschieden[43], sowie unterschiedliche Strukturen und Übertragungsreaktionen von kationisch und radikalisch polymerisierten Formaldehyd-S-vinylmonothioacetalen[44] nachgewiesen. Die Methode des direkten pyrolytischen Abbaus im Massenspektrometer kann demnach zu einem wesentlichen Hilfsmittel zur Strukturuntersuchung von Polymeren werden. Wie bereits berichtet, wurde das O-Vinylestercarbamoylylid (XV) radikalisch polymerisiert und mit Styrol und Vinylacetat copolymerisiert. Das Homopolymerisat liegt wahrscheinlich als C-C-Kette mit der Ylidfunktion in der Seitenkette vor:



Das Polymerisat wurde durch Pyrolyse in der Ionenquelle des Massenspektrometers bei vier verschiedenen Temperaturen zwischen 80°C und 150°C zersetzt und das Massenspektrum der Bruchstücke aufgenommen. Ab etwa 130°C erhält man als Hinweis auf eine Depolymerisation das Spektrum des monomeren Ylids, während von 80°C bis 120°C die Depolymerisation noch nicht zu beobachten ist. Bei dieser Temperatur tritt das Phenylisocyanat mit 100%iger Intensität auf. Das weist gegenüber einer 30%igen Intensität des Isocyanatpiks im Spektrum des Monomeren auf eine starke thermische Abspaltung von Phenylisocyanat aus dem Polymeren hin. Die beiden Reaktionen, nämlich Depolymerisation zum Ausgangsmonomeren und Abspaltung des Isocyanats unter Bildung von Esterylidstrukturen in der Seitenkette, scheint parallel zu verlaufen. Bei höherer Temperatur steigt die Intensität des Massenpiks und die der Zerfallsprodukte des Monomeren. Demnach findet bei niederen Temperaturen bevorzugt eine Abspaltung von Phenylisocyanat aus dem Polymeren statt, während bei höheren Temperaturen der Anteil der Depolymerisation überwiegt. Die Copolymeren des Ylids XV mit Vinylacetat (1 : 16,4) und Styrol (1 : 160) zeigen bei sehr unterschiedlichen Einbauverhältnissen bei niederen Temperaturen ebenso wie das Homopolymerisat die Isocyanatabspaltung und bei höheren Temperaturen die gleichzeitige Abspaltung von Triphenylphosphinoxyd. Bei Temperaturen von etwa 80°C bis 150°C wurden jedoch nicht die Molekülionen der monomeren Ylide, sondern nur die üblichen Abbauprodukte von Polystyrol und Polyvinylacetat in geringen

Intensitäten gefunden. Im Copolymerisat des O-Vinylesterylids (XV) mit Styrol wurde bei 150°C die Massenzahl des Styrols ($\frac{m}{e}$ = 104) von nur 7 % gefunden. Durch den Einbau der ylidhaltigen Comonomereinheiten wird offensichtlich die Depolymerisationstendenz des Polystyrols stark herabgesetzt.
Die Copolymerisate des N-Vinyl-carbamoylylids (XVIII) (1 : 81) mit Styrol und Vinylacetat (1 : 11,8) zeigen beide im wesentlichen das Spektrum des Benzoylylids (IV), das gemäss der folgenden Gleichung aus den Polymeren abgespalten wird:



M_2 = Styrol
= Vinylacetat

IV

Im Copolymerisat mit Styrol findet sich bei $\frac{m}{e}$ = 104 der Massenpik des Comonomeren Styrol (M_2) mit nur 4 %, das durch Depolymerisation entsteht, während im Copolymerisat mit Vinylacetat, das nicht depolymerisiert, die Masse $\frac{m}{e}$ = 60 (30 %) auf Essigsäure hinweist, die durch Abspaltung aus polymerem Vinylacetat entsteht[45].

Wie bereits erwähnt, ist der Ylidgehalt der Ylide XV und XVIII in den Copolymeren mit Styrol extrem gering und analytisch kaum zu bestimmen. Dagegen lässt sich, wie gezeigt, der Einbau der Ylide in die Copolymeren eindeutig durch die Auswertung ihrer Massenspektren nachweisen. Dies unterstreicht die gute Anwendungsmöglichkeit massenspektroskopischer Methoden bei der Untersuchung von Polymeren.

III. EXPERIMENTELLER TEIL

III.1. Darstellung und Charakterisierung der S-Vinyl-sulfonyl-ylide und deren Ausgangsverbindungen

III.1.1. Darstellung von Vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methan(I)

Nach K. Gollmer[46] wurde das β-Hydroxyäthyl-phenylformaldehyd-mercaptal durch Umsetzung von Natrium-β-hydroxyäthylmercaptid mit α-Chlormethylphenylsulfid[47] in Äthanol dargestellt. Daraus wurde das Formaldehyd-S-vinylmercaptal durch Wasserabspaltung erhalten. Durch Oxydation mit Phthalmonopersäure in Äther[48] wurde nach Umkristallisieren aus Benzol das farblose, kristalline Vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methan (I) erhalten.

Ausbeute : 64 %

F_p : 103°C $F_{p_{Lit.}}$[43] : 102 - 104°C

III.1.2. Darstellung von Triphenylphosphonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonyl-methylid (III)

Nach einer Vorschrift von L. Horner und H. Oediger[30] wurden zu einer Lösung von 0,025 Mol (8,3 g) Triphenylphosphindichlorid in 70 ccm Benzol (abs.) bei 0°C unter Rühren 0,06 Mol

(4,32 g) Triäthylamin in 20 ccm Benzol (abs.) und 0,025 Mol (6,15 g) Vinylphenyldisulfon (I) ohne Lösungsmittel gegeben. Unter weiterem Rühren wurde der Ansatz 15 Minuten lang auf 80°C erhitzt. Nach Absaugen des Triäthylaminhydrochlorids wurde das Lösungsmittel abgezogen. Der braune Rückstand wird in Dioxan gelöst, mit Aktivkohle aufgekocht, filtriert, eingeengt und die Lösung in der Hitze am Rückfluss langsam mit Methanol bis zur Trübung versetzt. Über Nacht kristallisierte das Ylid in sauberen Kristallen aus. Zur weiteren Reinigung wurde es aus Methanol umkristallisiert. Die Verbindung (III) wurde IR-, NMR- und massenspektroskopisch sowie durch Analyse charakterisiert.

Analyse : ber. 64,03 % C, 4,6 % H, 6,1 % P
gef. 63,78 % C, 4,8 % H, 6,31 % P

Ausbeute: 15 %

F_p : 216°C

Der analog durchgeführte Versuch zur Darstellung des Tricyclohexylphosphonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonyl-methylids durch Kondensation des Disulfons (I) mit Tricyclohexyl-phosphindichlorid führte nicht zu dem erhofften Produkt.

III.1.3. Darstellung von Triphenylphosphonium-benzoyl-methylid (IV)

Über das Triphenyl-phenacylphosphoniumbromid wurden nach F. Ramirez und S. Dershowitz[10] 7,5 g des Triphenyl-phenacylphosphoniumbromids durch 15-stündiges Schütteln mit 300 cm 10%iger, wässriger Natriumcarbonatlösung in das Ylid (IV) überführt. Das Lösen des ausgefallenen Produktes in Benzol, das Filtrieren dieser Lösung und die Zugabe von 20 ccm Petroläther ergab 3,3 g Phosphorylid (IV). Zur weiteren Reinigung wurde es zweimal aus Benzol/Petroläther bzw. Essigsäureäthylester umkristallisiert.

Ausbeute : 52 %

F_p : 178°C $F_{p_{Lit.}}$[10] : 178 - 180°C

III.1.4. Darstellung von Triphenylphosphonium-vinylsulfonyl-benzoyl-methylid (V)

7,6 g Triphenylphosphonium-benzoyl-methylid (IV) (0,02 Mol) wurden in 75 ccm Benzol (abs.) tropfenweise unter Stickstoff langsam unter Rühren mit 1,26 g (0,01 Mol) Vinylsulfonylchlorid in 25 ml Benzol (abs.) versetzt. Nach Zugabe von 5 ml der benzolischen Vinylsulfonylchloridlösung wurde auf 80°C erhitzt; das weitere Vinylsulfonylchlorid wurde jetzt zugetropft. Während-

dessen beginnt bereits das durch Umylidierung[49] entstehende Triphenylphosphonium-phenacetylbromid auszufallen. Nach 24-stündigem schwachen Sieden wurde das Salz abgefiltert, die benzolische Lösung eingeengt und nicht umgesetztes Benzoylylid (IV) mit Cyclohexan aus dem Rückstand ausgezogen; 1,22 g Vinylsulfonyl-benzoyl-triphenylphosphonium-methylid (V) wurden durch Umkristallisation aus Essigester gewonnen. Diese Verbindung wurde IR-, NMR-, massenspektroskopisch und analytisch charakterisiert.

Analyse :

	C %	H %	P %	S %
ber.	71,5	4,89	6,60	6,81
gef.	67,05	4,91	6,41	6,77
gef.	67,23	5,08	6,31	6,78

Ausbeute: 26 %

F_p : 204°C

III.2. Synthese der Vinyl-keto-ylide

III.2.1. Darstellung und Charakterisierung von Triphenylphosphonium-acryl-methylid und Cyclopenten-3,5-dionyliden-4-triphenylphosphoran

III.2.1.1. Darstellung von Brommethyl-β-bromäthylketon

Gemäss einer Anleitung von J.R. Catch[52] wurde das Brommethyl-β-bromäthylketon aus Bromessigsäurebromid und Äthylen in Gegenwart von $AlCl_3$ dargestellt und durch Siedepunkt und Brechungsindex charakterisiert.

Ausbeute : 55 %

K_p (1mm) : 81°C

$n_D^{17°C}$: 1,5054

III.2.1.2. Darstellung von Triphenylphosphonium-acryl-methylid (X)

2,3 g (0,01 Mol) Brommethyl-β-bromäthylketon wurden mit 2,62 g (0,01 Mol) Triphenylphosphin in 30 ml Chloroform (wasserfrei) einige Stunden stehengelassen (schwache Wärmetönung; Verfärbung). Dann wurde am Rotavapor eingeengt, der Rückstand in Metanol gelöst und mit 0,015 Mol einer 1 n Natronlauge (methanolisch) langsam unter Rühren tropfenweise versetzt. Nach Behandeln mit Ester fällt NaBr aus; nach 2-tägigem Stehen bei 0°C wird 0,9 g Triphenylphosphin isoliert. Der Rückstand aus der eingeengten organischen Phase wird mit wenig Chloroform ausgezogen. Aus dieser Lösung fielen nach einigen Tagen sehr wenig

Kristalle (ca. 100 mg) aus, die durch IR-, NMR-Spektren und Massenspektrum (Molekülion: $\frac{m}{e}$ = 330/29 %) als Triphenylphosphonium-acryl-methylid charakterisiert sind.

F_p : 165°C

III.2.1.3. Darstellung von Cyclopenten-3,5-dionyliden-4-triphenyl-phosphoran (XII)

Das bekannte Cyclopenten-3,5-dion wurde aus käuflichem Isomerengemisch der Cyclopentendiole[27] durch Oxydation mit Chromtrioxid in Schwefelsäure[28] hergestellt. 2,4 g (0,025 Mol) des rohen Cyclopenten-3,5-dions wurden zu 0,025 Mol frisch dargestelltem $Cl_2P\emptyset_3$ in Chloroform (wasserfrei) bei 0°C in Gegenwart von 0,06 Mol TÄA unter Rühren zugetropft. Das abgetrennte Triäthylamonium-hydrochlorid wird zweimal mit Ester ausgezogen; die vereinigten Filtrate werden eingeengt, das anfallende hellbraune Öl wird über einer 35 cm Säule mit Al_2O_3 neutral und Essigester als Laufmittel gereinigt. Die erste Fraktion enthält Triphenylphosphinoxyd in zehnfacher Menge des folgenden nahezu reinen Ylids (XII). Nach zweimaligem Umkristallisieren schmelzen die schwachgelben Kristalle (0,8 g) bei 185°C und geben die folgende Analyse:

ber. : 77,5 % C, 4,76 % H, 8,71 % P

gef. : 77,02 % C, 4,76 % H, 8,95 % P

Ausbeute : 10 % F_p : 185°C

III.2.2. Versuche zur Acylierung von Triphenylphosphonium-benzoyl-methylid mit Acrylsäureanhydrid

Analog einer Vorschrift von P.A. Chopard[51] wurden 0,03 Mol Benzoylylid (IV) und 0,3 Mol Anhydrid in 30 ml Chloroform (wasserfrei) 8 Stunden bei 60°C gerührt. Eine Aufarbeitung der hochviskosen Schmieren durch Umkristallisation und Säulenchromatographie (30 cm, Al_2O_3 neutral) brachte keinen Hinweis auf das erwünschte Diketoylid VI. Auch die Reaktion in Substanz bei gleichem Ansatz war erfolglos.

III.2.3. Michael-Additionen von Triphenylphosphonium-benzoyl-methylid an Acrylsäurederivate

III.2.3.1. Darstellung von Bleiacrylat

In 35 g (0,5 Mol) Acrylsäure wurden in einem Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler bei 80°C Öltemperatur unter Rühren 3 Spatel $CuCO_3$ gegeben. Dann wurden portionsweise 70 g (0,25 Mol) $PbCO_3$ langsam zugegeben, wobei darauf geachtet wurde, dass die immer viskoser werdende Reaktionsmischung homogen blieb. Nach beendeter Zugabe wurde nach 1-stündigem Rühren bei erhöhter Temperatur (Ölbad 90°C) das Gemisch auf Zimmertemperatur abgekühlt, die ausgefallenen Kristalle gesammelt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 64 %

III.2.3.2. Umsetzung von Chlorameisensäureäthylester mit Bleiacrylat und Triphenylphosphonium-benzoylmethylid (IV) (Michaeladdition)

In 17,5 g (0,05 Mol) Bleiacrylat in 100 ml Benzol (abs.) in einem 250 ml Dreihals mit Trockenrohr, Stopfen und Tropftrichter wurden unter magnet. Rühren bei 8°C 4,32 g (0,04 Mol) Chlorameisensäureäthylester zugetropft. Nach 24-stündigem Rühren bei 0-5°C wurde das ausgefallene $PbCl_2$ abgetrennt und die benzolische Lösung des gemischten Anhydrids mit 11,4 g (0,03 ml) Benzoylylid versetzt. Nach 48-stündigem Rühren bei 10°C wurde 24 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, um dann nach 1-stündigem Koch am Rückfluss am Rotavapor vom Benzol zu trennen. Das verbleibende zähe, braune Öl wurde in siedendem Ester aufgenommen. Aus dieser Lösung wurde als Hauptmenge Benzoylylid gewonnen, während mit etwa 5 % Ausbeute das Additionsprodukt (IX) erhalten wurde, das in Essigester sehr viel besser löslich ist als das Benzoylylid. Die Verbindung wurde IR-, NMR- und massenspektroskopisch und analytisch charakterisiert.

Ausbeute : 5 %

F_p : 192°C

Analyse : ber. 77,50 % C, 6,04 % H, 6,46 % P

gef. 77,29 % C, 6,24 % H, 6,56 % P

III.2.3.3. Darstellung von Acrylsäureäthylthioester und Methacrylsäureäthylthioester

Nach einer Vorschrift von G. Braude[50] wurden die Thioester nach folgendem Schema dargestellt:

1.) $Pb(OCOCH_3)_2 + 2\ SHC_2H_5 \longrightarrow Pb(SC_2H_5)_2 + 2\ CH_3CO_2H$

2.) $Pb(SC_2H_5)_2 + 2\ CH_2 = CR\text{-}COCl \longrightarrow 2CH_2{=}CR\text{-}CO\text{-}SC_2H_5 + PbCl_2$

$R = CH_3$

$= H$

Zur Reinigung wurden die Thioester über eine mit Kupferspänen gefüllte Kolonne destilliert. Sie wurden durch IR-Spektren und Siedepunkte charakterisiert.

Acrylthioester: $K_p = 58^{\circ}C/30$ mm

Methacrylthioester: $K_p = 50\text{-}51^{\circ}C/13$mm

III.2.3.4. Umsetzung von Triphenylphosphonium-benzoyl-methylid (IV) mit Acrylsäureäthylthioester (Michaeladdition)

2 g (0,017 Mol) Acrylthioester in 50 ml Benzol (abs.) wurden unter Stickstoff unter Rühren in eine siedende Lösung von

11,4 (0,03 Mol) Benzoylylid in 250 ml Benzol (abs.) getropft. Die Lösung färbt sich langsam über gelb bis tiefrot. Nach 40-stündigem Rückflusskochen wurde die Reaktionslösung am Rotavapor eingeengt und der Rückstand in 100 ml siedendem Ester aufgenommen. Nach 6 Stunden im Eisschrank hatte sich ein Kristallgemisch (11,5 g) abgeschieden, aus dem 5,4 g Benzoylylid isoliert wurde. Nach weiterem Einengen wurde das Additionsprodukt (VIII) (3 g = 36 % Ausbeute; F_p = 161°C) isoliert und aus Ester umkristallisiert. Die Verbindung (VIII) wurde IR-, NMR- und massenspektroskopisch und analytisch charakterisiert.

Ausbeute: 36 %

F_p : 161°C

Analyse : ber. 75,08 % C, 5,71 % H, 6,04 % P, 6,45 % S

gef. 74,82 % C, 5,84 % H, 6,42 % P, 6,31 % S

III.2.3.5. Umsetzung von Triphenylphosphonium-benzoyl-methylid (IV) mit a) Methacrylsäureäthylthioester
b) Acrylsäureäthylester
c) Acrylnitril

Diese drei Ansätze wurden analog zu dem vorhergehenden durchgeführt. In allen Fällen wurde das Ausgangsylid (IV) quantitativ zurückgewonnen.

III.3. Synthese der O- und N-Vinyl-ylide

III.3.1. Darstellung und Untersuchung von Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-carbamoyl-methyliden

III.3.1.1. Darstellung von Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-methylid (XIV)

Das Ylid XIV wurde nach U. Beyer[33] durch Titration von Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-bromid in wässriger Lösung mit 20%iger Natronlauge gegen Phenolphthalein erhalten und aus Essigester umkristallisiert.

Ausbeute: 83 %

F_p[33] : 132-133°C

III.3.1.2. Darstellung von Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-N-phenyl-carbamoyl-methylid (XV) und Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-N-cyclohexyl-carbamoyl-methylid (XVI)

Zu 0,02-0,03 Mol O-Vinylesterylid (XIV) in 50 ml Chloroform (wasserfrei) wurden unter Stickstoff 0,022-0,033 Mol Isocyanat unter Rühren und Kühlen auf 20°C (exotherme Reaktion) zugetropft. Nach 5-stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde das Lösungsmittel und nicht umgesetzte Isocyanat abgezogen und der Rückstand aus Tetrahydrofuran unter Zugabe von Methanol oder aus Ester mehr-

mals umkristallisiert. Das Ylid XV ist farblos kristallin. Es wurde analytisch, IR- und massenspektroskopisch charakterisiert.

Ausbeute : 85 %

F_p : 179-181°C (aus Ester)

Analyse : ber. 74,8 % C, 5,16 % H, 3,01 % N, 6,67 % P
gef. 74,02 % C, 5,42 % H, 2,67 % N, 6,08 % P

Das Ylid XVI ist ebenfalls kristallin und farblos. Es wurde analytisch, IR- und massenspektroskopisch charakterisiert.

Ausbeute : 14 %

F_p : 164-165°C

Analyse : ber. 73,80 % C, 6,36 % H, 2,97 % N, 6,57 % P
gef. 73,80 % C, 6,49 % H, 2,85 % N, 6,76 % P

III.3.1.3. Darstellung von Triphenylphosphonium-N-cyclohexyl-carbamoyl-benzoyl-methylid (XIX)

Analog zur Darstellung von Triphenylphosphonium-N-vinyl-carbamoyl-benzoyl-methylid (XVIII) wurde aus Triphenylphosphonium-benzoyl-methylid (IV) und Cyclohexylisocyanat das Ylid XIX in 65%iger Ausbeute dargestellt und aus Ester umkristallisiert.

Ausbeute : 65 %

F_p : 230°C

Analyse : ber. 77,75 % C, 6,38 % H, 6,17 % P

gef. 77,75 % C, 7,17 % H, 5,27 % P

III.3.1.4. Benzoylierung von Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-methylid (XIV)

Die Acylierung von Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-methylid (XIV) mit Benzoylchlorid in Benzol (abs.) zu dem entsprechenden Diacylylid nach einer Vorschrift von Bestmann[18], die IR-spektroskopisch verfolgt wurde, führte unter diesen Bedingungen weder zu dem Acylierungsylid noch zu dem ebenso zu erwartenden Phosphoniumbromid des Ausgangsylids. Die ablaufende Reaktion wurde nicht weiter verfolgt.

III.3.1.5. Alkylierung von Triphenylphosphonium-benzoyl-methylid (IV) mit Bromessigsäurevinylester

Zur Darstellung eines polymerisationsfähigen O-Vinylesterylids wurden 7,2 g (0,02 Mol) Triphenylphosphonium-benzoyl-methylid (IV) in 100 ml Benzol (abs.) unter Rühren mit 1,75 g (0,01 Mol) Bromessigsäurevinylester versetzt. Es wurden 3,9 g Benzoylmethyltriphenylphosphonium-bromid, 0,9 g Triphenylphosphinoxyd und 0,5 g Triphenylphosphin isoliert. Auch während der Reaktion,

die IR-spektroskopisch verfolgt wurde, wurde kein Hinweis auf das zu erwartende[56] Alkylierungsprodukt gefunden.

II.3.2. Darstellung und Untersuchung von Triphenylphosphonium-N-vinyl-carbamoyl-methyliden

III.3.2.1. Darstellung von Vinylisocyanat

a) Darstellung von Acrylsäurechlorid

Nach G.H. Stempel[53] wurde Acrylsäurechlorid durch Umhalogenieren der Acrylsäure mit Benzoylchlorid dargestellt.

b) Darstellung von Acrylsäureazid

Das Acrylsäureazid wurde in heterogener Reaktion einer toluolischen Acrylsäurechloridlösung mit wässriger Natriumazidlösung bei 5°C dargestellt[54].

c) Darstellung von Vinylisocyanat

Durch Curtius-Abbau des Acrylazids bei 90°C wurde Vinylisocyanat hergestellt[55].

III.3.2.2. Darstellung von Triphenylphosphonium-N-vinyl-carbamoyl-carbäthoxy-methylid (XVII)

10,41 g (0,03 Mol) Triphenylphosphonium-carbäthoxy-methylid in 50 ml Chloroform (wasserfrei) wurden mit 4,0 g (0,057 Mol) Vi-

nylisocyanat bei 20°C tropfenweise versetzt. Nach 2-stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde das Lösungsmittel und nicht umgesetzte Vinylisocyanat im Vakuum abgezogen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthylacetat konnten 5,1 g des Ylids (XVII) gewonnen werden. Die Verbindung wurde IR-spektroskopisch und analytisch charakterisiert.

Ausbeute : 41 %

F_p : 193°C

Analyse : ber. 71,9 % C, 5,75 % H, 3,35 % N, 7,43 % P
gef. 69,89 % C, 5,37 % H, 3,28 % N, 7,07 % P

III.3.2.3. Darstellung von Triphenylphosphonium-N-vinyl-carbamoyl-benzoyl-methylid (XVIII)

11,4 g (0,03 Mol) Triphenylphosphonium-benzoyl-methylid (IV) wurden in 50 ml Chloroform (wasserfrei) unter Stickstoff gelöst und tropfenweise unter Rühren und Kühlen auf Zimmertemperatur mit 3,93 g (0,057 Mol) Vinylisocyanat versetzt. Nach 2-stündigem Stehenlassen wurde einmal zum Sieden erhitzt, am Rotavapor auf das halbe Volumen eingeengt, mit 50 ml Ester versetzt, das ausgefallene Produkt gesammelt und zweimal aus Essigester umkristallisiert. Das Ylid (XVIII) wurde IR- und massenspektroskopisch sowie analytisch charakterisiert.

Ausbeute : 21,3 %

F_p : 189-190°C

Analyse : ber. 77,67 % C, 3,35 % H, 3,12 % N, 6,92 % P

gef. 77,42 % C, 3,40 % H, 3,05 % N, 6,81 % P

III.3.2.4. Darstellung von Triphenylphosphonium-N-phenyl-thiocarbamoyl-benzoyl-methylid (XX)

4,05 g (0,03 Mol) Phenylthioisocyanat und 11,4 g (0,03 Mol) Triphenylphosphonium-benzoyl-methylid (IV) wurden in 100 ml Chloroform (wasserfrei) 48 Stunden am Rückfluss gekocht. Das eingeengte Produkt gibt durch Umkristallisation aus Chloroform oder Benzol farblose Kristalle (8,35 g), die bei 172°C schmelzen. Das Ylid (XX) wurde IR- und massenspektroskopisch charakterisiert. Im Massenspektrum werden nur die Massen des Senföls und des Benzoylylids (IV) und deren Zerfallsprodukte gefunden. In dem aus Benzol kristallisierten Produkt findet man ausserdem Benzol ($\frac{m}{e}$ = 78) mit 100% bei 60°, obwohl das Produkt bei 40°C/1 mm getrocknet wurde. Die Analyse ist vernünftig, wenn man 1 Molekül Benzol pro Molekül Ylid einsetzt.

Ausbeute : 54 %

F_p : 172°C

Analyse:

	C %	H %	N %	S %	P %
ber. ohne Benzol	77,02	5,05	2,72	6,22	6,02
ber. mit 1 Mol Benzol	79,20	5,41	2,36	5,31	5,23
gef. (krist.aus Benzol)	79,19	5,66	2,36	5,04	5,40
gef. (krist.aus Chloroform)	74,63	5,27	2,49	5,43	8,27

III.4. Polymerisation der Vinylylide

III.4.1. Polymerisation und Copolymerisation der S-Vinylsulfonyl-ylide

III.4.1.1. Radikalische Homopolymerisation von Dimethylsulfonium-vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methylid (II)

0,92 g (0,003 Mol) Vinylsulfonylylid (II) und 10,75 mg (2 Mol %) Azoisobuttersäurenitril (AJBN) wurden in 12 ml Dioxan (abs.) gelöst, entgast und unter Stickstoff 3 Tage bei 60°C ± 0,05°C polymerisiert. Das Polymere fiel bereits teilweise aus. Es wurde in Wasser ausgefällt und durch Behandeln mit heissem Wasser vom Monomeren (II) getrennt. Das farblose Rohprodukt wurde durch

zweimaliges Lösen in 0,2 ccm DMF und Wiederausfällen in 2 ml Methanol von Oligomeren gereinigt. Das IR-Spektrum des polymeren Ylids zeigt die Sulfonbanden bei etwa 1300 cm^{-1} und 1130 cm^{-1}. Erwartungsgemäss fehlt das der Vinylgruppe zuzuordnende Signal bei 970 cm^{-1}.

Analyse: ber. 4,60 % H, 43,12 % C, 31,37 % S
gef. 4,82 % H, 43,63 % C, 29,29 % S

Der zu niedrige Schwefelwert ist auf Schwierigkeiten bei der Verbrennung des Polymeren zurückzuführen, eine Beobachtung, die man häufig bei der Bestimmung von Heteroatomen in Polymeren machen kann.

löslich: in heissem Dioxan, DMF

unlöslich: Wasser, Methanol

Viskosität: (η) = 0,019

III.4.1.2. Radikalische Copolymerisation von Dimethylsulfoniumvinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methylid (II) mit Vinylacetat

0,46 g (0,0015 Mol) Vinylsulfonylylid, 0,43 g (0,005 Mol) Vinylacetat und 10,67 mg (1 Mol %) AJBN wurden in 10 ml DMF gelöst, entgast und unter Stickstoff 3 Tage bei 60°C $\pm$ 0,05°C polymerisiert. Die auf 3 ml eingeengte Lösung wurde in Methanol unter intensivem Rühren gegeben. Das ausgefällte Produkt wurde durch

dreimaliges Lösen in 2 ccm DMF und Wiederausfällen in 5 ccm Methanol gereinigt. Das IR-Spektrum des Polymeren zeigt die Carbonylbande des Polyvinylacetats bei 1740 cm^{-1} und die Sulfonbanden bei etwa 1300 cm^{-1} und 1130 cm^{-1}. Erwartungsgemäss fehlt das der Vinylgruppe zuzuordnende Signal bei 970 cm^{-1}.

löslich: DMF

unlöslich: Methanol

III.4.1.3. Radikalische Copolymerisation von Dimethylsulfonium-vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methylid (II) mit Styrol

0,92 g (0,003 Mol) Vinylsulfonylylid (II), 0,94 g (0,009 Mol) Styrol und 19,7 mg (1 Mol %) AJBN wurden in 2 ml DMF gelöst, entgast und bei 60°C ± 0,05°C 4 Tage polymerisiert. Das Polymerisat wurde in Methanol ausgefällt und durch dreimaliges Auflösen in 3 ml DMF und Wiederausfällen in 20 ml Methanol gereinigt.

Analyse: 80,25 % C, 6,94 % H, 7,6 % S

Einbauverhältnis: 1 Mol Ylid (II) : 9 Mol Styrol

Viskosität: $(\eta) = 0,165$

löslich: DMF

unlöslich: Methanol

III.4.1.4. Radikalische Copolymerisation von Triphenylphosphonium-vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methylid (III) mit Styrol

0,506 g (0,001 Mol) Vinylsulfonylylid (III), 1,04 g (0,010 Mol) Styrol und 27,1 mg (1,5 Mol %) AJBN wurden in 10 ml Dioxan gelöst, entgast und bei 70°C 5 Tage polymerisiert. Das Polymere wurde in 50 ml Methanol ausgefällt und durch dreimaliges Lösen in 3 ml Dioxan und Wiederausfällen in jeweils 20 ml Methanol gereinigt.

Analyse:	88,38 % C, 7,2 % H, 1,15 % P
Einbauverhältnis:	1 Mol Ylid (III) : 21 Mol Styrol
Viskosität:	(η) = 0,165
löslich:	Dioxan
unlöslich:	Methanol

III.4.1.5. Viskositätsmessungen

Die Viskositäten wurden mit modifizierten UBBELOHDE-Viskosimetern gemessen, bei denen zwischen Vorratsgefäss und Messkapillaren eine Fritte eingeblasen war. Auf diese Weise wurden alle Lösungen direkt vor der Messung nochmals filtriert. Die Messungen wurden in einem Thermostaten bei 25°C $\pm$ 0,1°C durchgeführt. Die Ermittlung der Viskositätszahl (η) erfolgte durch graphische Extrapolation der $(\eta)_{sp}/c$-Werte (c in mg/10 ml) zur Kon-

zentration Null. Es wurden jeweils 3 - 5 Konzentrationen gemessen. Die Auswertung der Messergebnisse ist in den folgenden Tabellen zusammengefasst.

Tabelle 18 Viskositätsmessung von dem Homopolymerisat des Vinylsulfonylylids (II).

c(mg/10 ml)	$(\eta)_{sp}$	$(\eta)_{sp}/c$ (100 ml/g)	(η)
510	0,155	0,0304	
418	0,115	0,0275	0,019
359	0,095	0,0265	
315	0,080	0,0254	

Die Viskosität wurde in DMF gemessen. Die Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels ($t_{o,DMF}$) beträgt: $t_{o,DMF}$ = 116,5

Tabelle 19 Viskositätsmessung des copolymeren Vinylsulfonylylids (II) mit Styrol

c(mg/10 ml)	$(\eta)_{sp}$	$(\eta)_{sp}/c$ (100 ml/g)	(η)
246,6	0,395	0,1558	
222,0	0,350	0,1575	0,165
201,5	0,315	0,1566	
185,0	0,288	0,1558	

Die Viskosität wurde in Dioxan gemessen. $t_{o,Dioxan}$ = 104,15 sec

Tabelle 20 Viskositätsmessung des copolymeren Vinylsulfonylylids (III) mit Styrol.

c(mg/10 ml)	$(\eta)_{sp}$	$(\eta)_{sp}/c$ (100 ml/g)	(η)
229,8	0,3453	0,1505	0,165
208,9	0,3294	0,1575	
191,1	0,3104	0,1621	
176,8	0,2976	0,1685	
164,1	0,2864	0,1745	

Die Viskosität wurde in Benzol gemessen.

$t_{o,Benzol}$ = 62,5 sec.

III.4.2. Polymerisation und Copolymerisation der O- und N-Vinylylide

III.4.2.1. Homopolymerisation von Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-N-phenyl-carbamoyl-methylid (XV)

2,325 g (5×10^{-3} Mol) O-Vinylesterylid (XV) wurden mit 8,2 mg (5×10^{-5} Mol) AJBN in 12 ml Benzol (abs.; sauerstofffrei) vier Tage im Thermostaten bei 60°C polymerisiert. Die Lösung wurde in Methanol gegeben, das ausgefallene Polymere in 3 ml Benzol gelöst, in Methanol erneut gefällt, wieder in 3 ml Benzol gelöst und aus

Petroläther gewonnen. Das Polymere wurde IR- und massenspektroskopisch sowie analytisch charakterisiert.

Analyse: ber. 74,8 % C, 5,16 % H, 6,66 % P, 3,03 % N
gef. 73,0 % C, 5,26 % H, 5,33 % P, 2,97 % N

III.4.2.2. Copolymerisation von Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-N-phenyl-carbamoyl-methylid (XV;M_1) mit Vinylacetat (M_2)

1,246 g (2,68 x 10^{-3}Mol) Ylid XV und 3,73 g (4,34 x 10^{-2}Mol) Vinylacetat in 10 ml Dioxan (abs.; sauerstofffrei) wurden mit 58,42 mg (3,56 x 10^{-4}Mol) AJBN 48 Stunden bei 60°C im Thermostaten polymerisiert. Dann wurden weitere 60,35 mg (3,66 x 10^{-4}Mol) AJBN zugegeben und weitere 24 Stunden unter gleichen Bedingungen weiter polymerisiert. Die viskose Lösung wurde in 300 ml trockenem Äther eingerührt, das Polymere durch Zentrifugieren abgetrennt, in wenig Benzol (4 ml) gelöst und in dieser Weise dreimal umgefällt. Das Polymere wurde IR- und massenspektroskopisch charakterisiert. Die Einbauverhältnisse wurden aus dem Phosphorwert der Analyse berechnet. Die von der Phosphorbestimmung unabhängig durchgeführten C- und H-Analysen werden in der folgenden Analysenübersicht angegeben. Mit dem berechneten Einbauverhältnis $\frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{16,4}$ wurden die C- und H-Werte des Polymerisates zurückge-

rechnet und in der Analysenübersicht in der Spalte "berechnet" wiedergegeben.

Analyse:	gef.	61,03 % C	6,34 % H	1,65 % P		0,54 % N
	ber. mit $(\frac{m_1}{m_2} = 16,4)$	61,1 % C	6,5 % H	(1,65 % P)		0,74 % N

III.4.2.3. Copolymerisation von Triphenylphosphonium-N-vinylcarbamoyl-benzoyl-methylid (XVIII; M_1) mit Vinylacetat (M_2)

0,996 g ($2,18 \times 10^{-3}$ Mol) Ylid XVIII und 3,28 g ($3,81 \times 10^{-2}$ Mol) Vinylacetat wurden mit 60,8 mg ($3,71 \times 10^{-4}$ Mol) AJBN in 20 ml Dioxan (abs.; sauerstofffrei) 48 Stunden bei 60°C im Thermostaten polymerisiert. Dann wurden weitere 66,02 mg ($4,02 \times 10^{-4}$ Mol) AJBN zum Nachpolymerisieren über 24 Stunden hinzugegeben. Die Aufarbeitung erfolgte analog zur vorhergegangenen Isolierung des Ylid(XV)-Vinylacetatcopolymerisates. Das Copolymerisat wurde IR- und massenspektroskopisch charakterisiert. Aus der Phosphoranalyse wurde das Einbauverhältnis zu $\frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{11,8}$ berechnet. Mit diesem Verhältnis wurden die C-, H- und N-Werte rückgerechnet und durch von der Phosphorbestimmung unabhängige Analysen überprüft.

Analyse:	gef.	63,38 % C	6,47 % H	2,12 % P		0,98 % N
	ber. mit $(\frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{11,8})$	62,2 % C	6,45 % H	(2,11 % P)		0,95 % N

III.4.2.4. Copolymerisation von Triphenylphosphonium-carbovinyloxy-N-phenyl-carbamoyl-methylid (XV; M_1) mit Styrol (M_2)

1,215 g ($2{,}61 \times 10^{-3}$ Mol) Ylid XV und 3,628 g ($3{,}54 \times 10^{-2}$ Mol) Styrol wurden mit 61,54 mg ($3{,}75 \times 10^{-4}$ Mol) AJBN in 8 ml Dioxan (abs.; sauerstofffrei) 48 Stunden bei 60°C im Thermostaten polymerisiert. Nach Zugabe von weiteren 60,44 mg ($3{,}68 \times 10^{-4}$ Mol) AJBN wurde 24 Stunden unter gleichen Bedingungen nachpolymerisiert. Nach Abkühlen und Verdünnen der viskosen Lösung mit 15 ml Benzol wurde das Polymere durch Einrühren in 400 ml Methanol ausgefällt. Durch Wiederauflösen in 4 - 5 ml Tetrahydrofuran und Ausfällen in 300 ml Methanol wurde das Polymerisat viermal zur Reinigung umgefüllt und durch IR- und Massenspektrum charakterisiert. Durch Analyse des P-Gehaltes im Polymeren wurde ein Einbauverhältnis von $\frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{160}$ berechnet.

Analyse:

	C %	O %	H %	N %	P %	Rückstand %
gef.	91,26		7,42		0,18	0,7
ber. mit ($\frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{160}$)	91,26	0,27	7,42	0,09	0,18	

III.4.2.5. Copolymerisation von Triphenylphosphonium-N-vinyl-carbamoyl-benzoyl-methylid (XVIII)(M_1) mit Styrol(M_2)

0,9756 g (2,18 x 10^{-3}Mol) Ylid (XVIII) und 2,724 g (2,62 x 10^{-2}Mo Styrol wurden mit 48,86 mg (2,98 x 10^{-4}Mol) AJBN in 18 ml Dioxan (abs.; sauerstofffrei) 48 Stunden bei 60°C in Thermostaten polymerisiert. Nach Zugabe von weiteren 46,48 mg (2,83 x 10^{-4}Mol) AJBN wurde 24 Stunden unter gleichen Bedingungen nachpolymerisier Die Lösung wurde in 150 ml Methanol eingerührt; das ausgefällte Polymerisat wurde durch Auflösen in möglichst wenig Tetrahydrofuran gelöst und durch Fällen in jeweils 100 ml Methanol viermal umgefällt. Das Polymerisat wurde IR- und massenspektroskopisch charakterisiert. Die Phosphoranalyse (P = 2,12 %) lässt ein Einbauverhältnis von $\frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{81}$ berechnen.

III.5. Spektroskopische Charakterisierung der Monomeren und Polymeren

Aufnahme der Spektren

Infrarotspektren+

Die IR-Spektren der dargestellten Verbindungen wurden in Perkin-Elmer IR-Spektrometern Infrakord Modell 137 und PE 221 in KBr aufgenommen.

Ultraviolettspektren

Die UV-Spektren wurden in einem Perkin-Elmer UV-Spektrometer Infrakord Modell 137 UV in 95%igem Äthanol (Uvasol^R der Fa. Merc

aufgenommen.

NMR-Messungen[++]

Die NMR-Spektren wurden in einem Varion A 60-Spektrometer in $(CD_3)_2SO$ oder CD_3Cl mit TMS als innerer Standard aufgenommen.

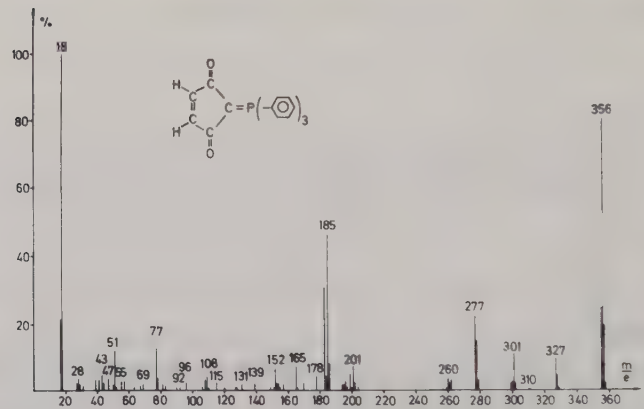
Massenspektren[++]

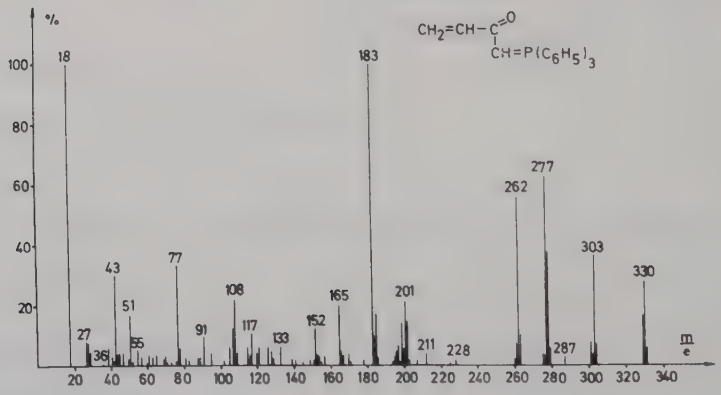
Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden mit einem Atlas CH-4-Spektrometer durchgeführt. Die Pyrolyse der Polymeren erfolgte in der Ionenquelle, in die die Probe in einem Graphittiegel eingeführt wurde.

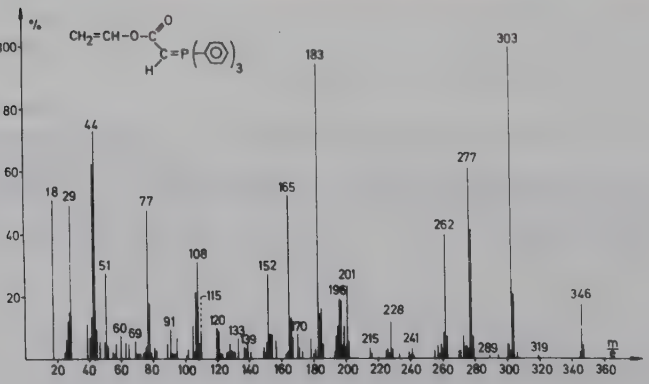
+ Herrn Professor Böhme danke ich für die Möglichkeit, die IR-Spektren im pharmazeutischen Institut der Universität Marburg aufzunehmen.

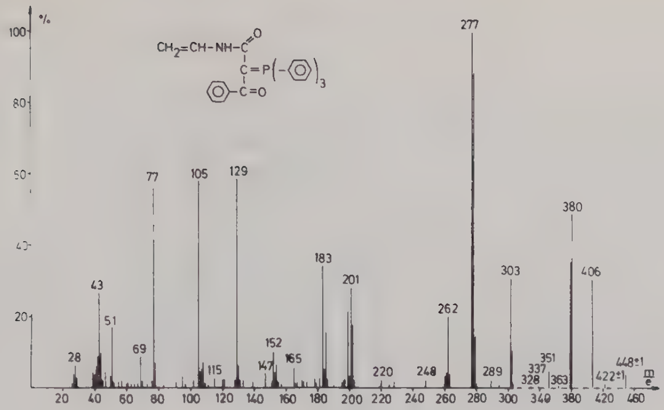
++ Herr Professor Dimroth ermöglichte freundlicherweise die Aufnahmen der NMR- und Massenspektren in seinem Institut.

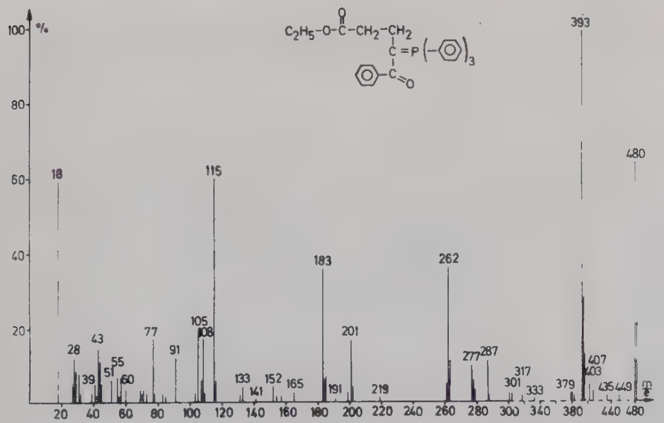
Massenspektren von dargestellten Verbindungen.

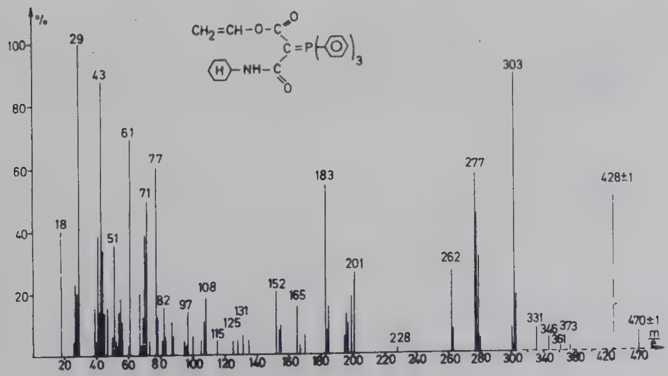


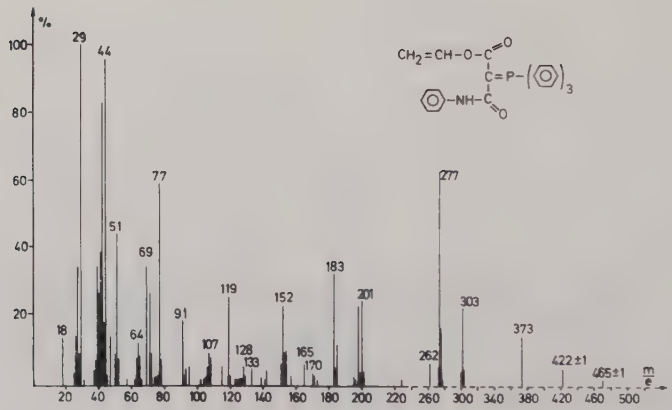


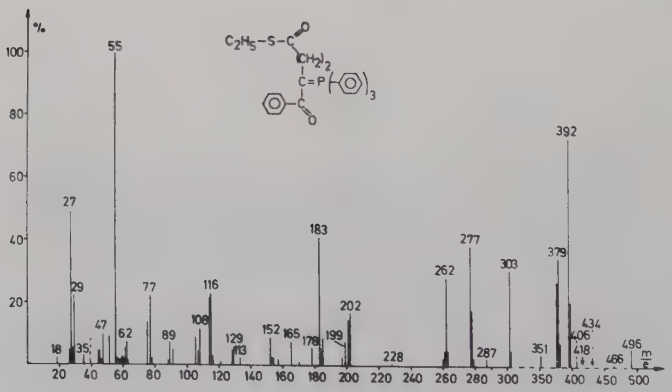



%
CH2=CH-NH-C=O
C=P(-⬡)3
⬡-C=O
277
77
105
129
380
183
201
303
406
43
51
262
28
69
152
147
165
115
220
248
289
351
337
328
363
422±1
448±1
m/e
20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 340 380 420 460

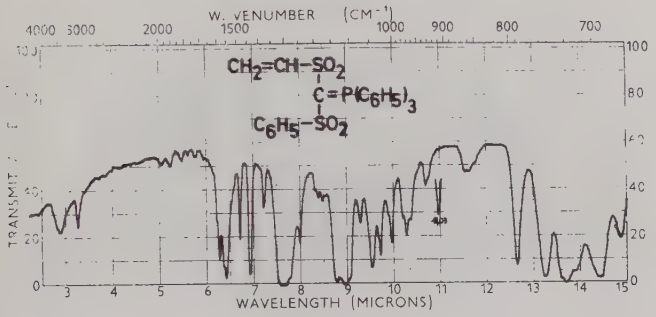

%
C2H5-O-C(=O)-CH2-CH2
C=P(-⬡)3
⬡-C=O
393
480
18
115
183
262
105
108
201
28
43
77
91
55
51
39
60
133
141
152
165
191
219
277
287
317
301
333
379
407
403
435
449
m/e
20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 340 380 440 480

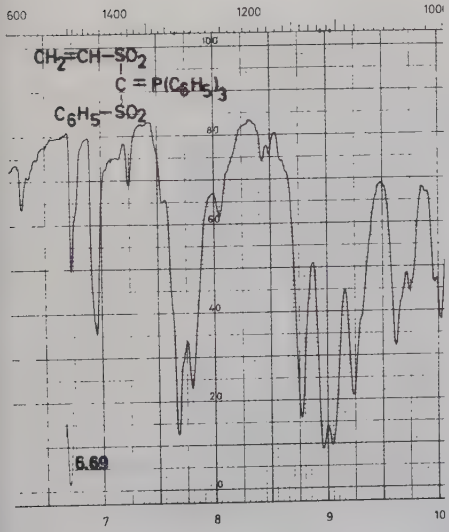

%
CH2=CH-O-C=O
C=P(⬡)3
H-NH-C=O
29
43
303
61
77
71
183
277
428±1
18
51
262
201
108
152
165
82
97
131
125
115
228
331
346
361
373
470±1
m/e
20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 340 380 420 470

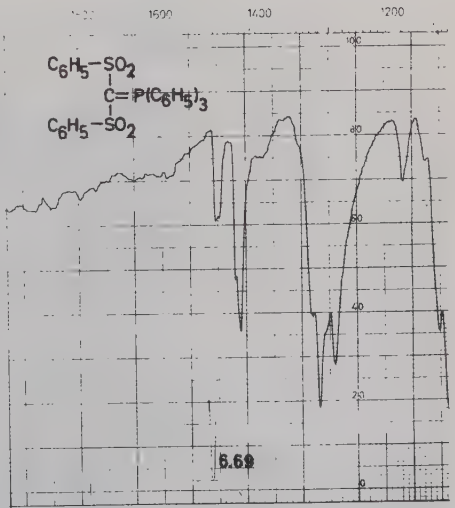

%
100
80
60
40
20
29
44
77
51
69
18
64
91
107
119
128
133
152
165
170
183
201
262
277
303
373
422±1
465±1
m/e
20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 260 300 340 380 420 460 500
CH2=CH-O-C
C=P-
NH-C
O
3

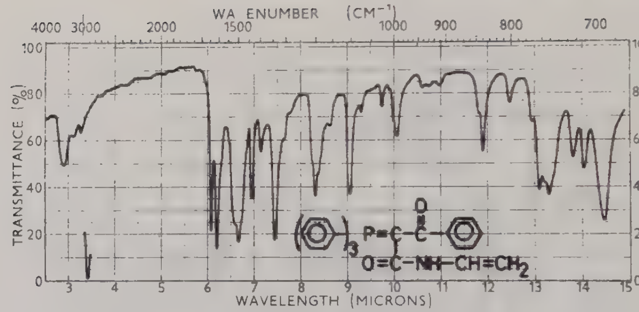

%
100
80
60
40
20
55
27
29
18
35
47
62
77
89
116
108
129
133
152
165
176
183
199
202
228
262
277
287
303
351
379
392
406
418
434
466
496
m/e
20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 350 400 450 500
C2H5-S-C
(CH2)2
C=P
O
3

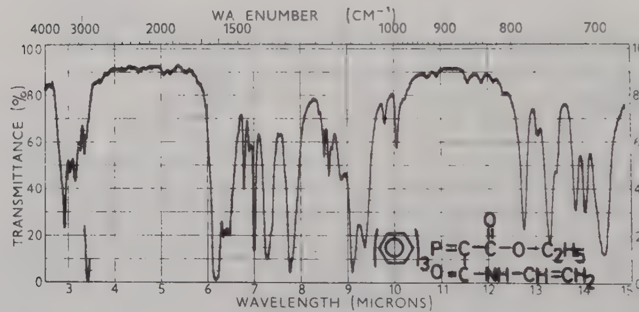
IR-Spektren von dargestellten Verbindungen.

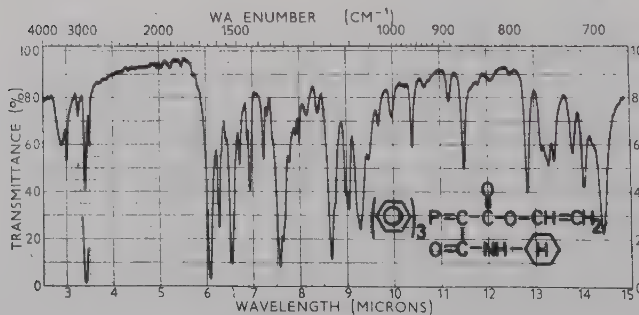


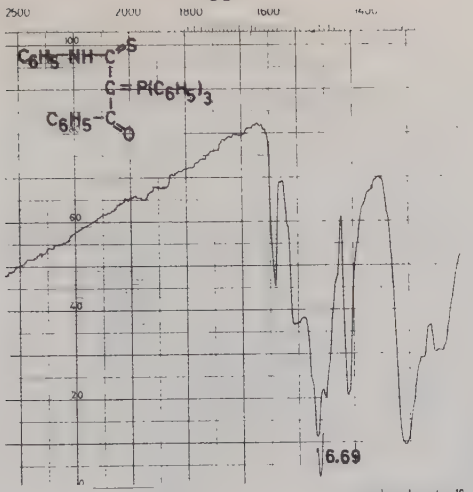


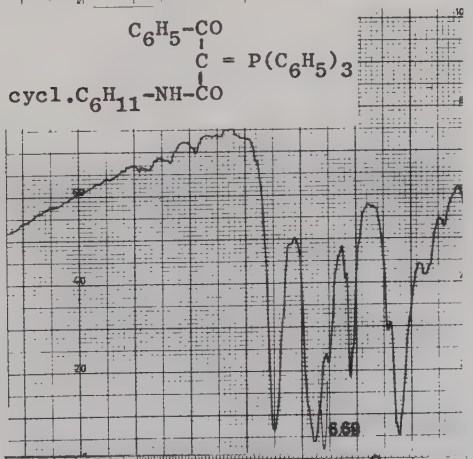


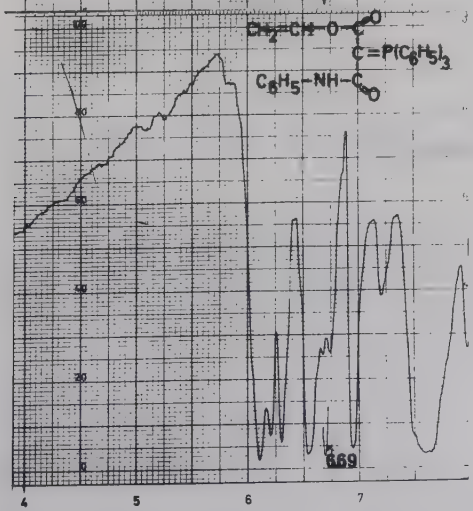

WA ENUMBER (CM⁻¹)
4000 3000 2000 1500 1000 900 800 700
TRANSMITTANCE (%)
0 20 40 60 80 100
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
WAVELENGTH (MICRONS)


WA ENUMBER (CM⁻¹)
4000 3000 2000 1500 1000 900 800 700
TRANSMITTANCE (%)
0 20 40 60 80 100
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
WAVELENGTH (MICRONS)

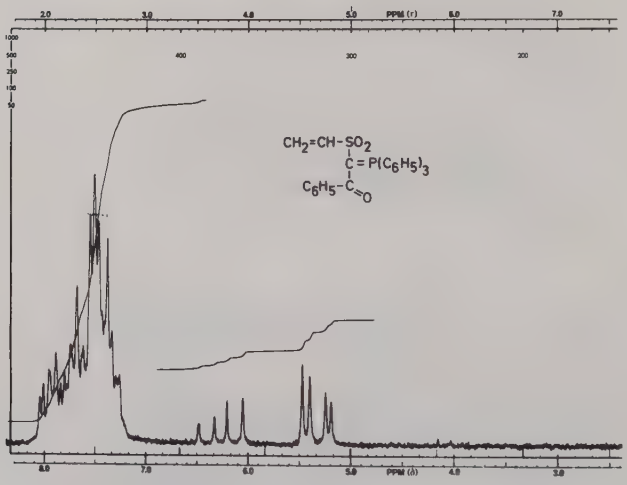

WA ENUMBER (CM⁻¹)
4000 3000 2000 1500 1000 900 800 700
TRANSMITTANCE (%)
0 20 40 60 80 100
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
WAVELENGTH (MICRONS)

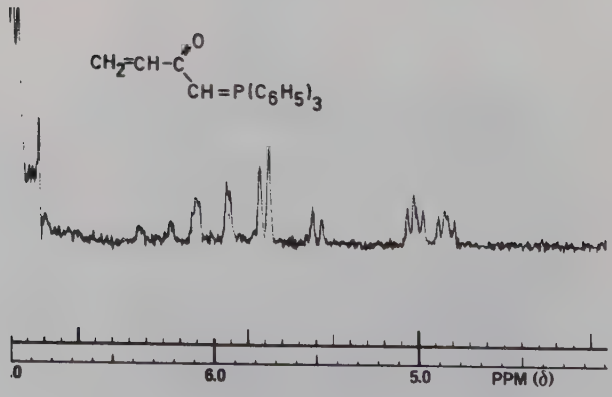

2500
2000
1800
1600
100
80
60
40
20
0
6.69

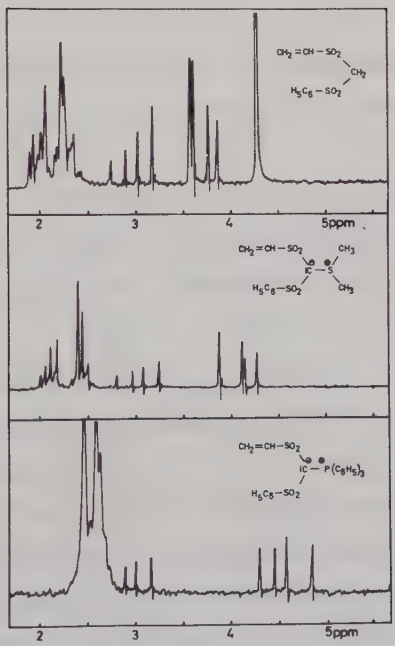

C6H5-CO
C = P(C6H5)3
cycl.C6H11-NH-CO
100
80
60
40
20
0
6.69


CH2=CH-O-C
O
C=P(C6H5)3
C6H5-NH-C
O
100
80
60
40
20
0
6.69
4
5
6
7

NMR-Spektren von dargestellten Verbindungen.






CH2=CH-SO2
CH2
H5C6-SO2
2
3
4
5ppm
CH2=CH-SO2
CH3
⊖
C
⊕
S
H5C6-SO2
CH3
CH2=CH-SO2
⊖
C
⊕
P(C6H5)3
H5C6-SO2
2
3
4
5ppm

IV. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird über die Darstellung und Untersuchung verschiedener Vinylylide berichtet:

$$CH_2 = CH\text{-}SO_2\text{-}CR = P(C_6H_5)_3$$
$$CH_2 = CH\text{-}O\text{-}CO\text{-}CR = P(C_6H_5)_3$$
$$CH_2 = CH\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CR = P(C_6H_5)_3$$
$$CH_2 = CH\text{-}CO\text{-}CR = P(C_6H_5)_3$$

1.) Die monomeren Ylide wurden durch folgende Synthesen dargestellt:

a) Kondensation einer C-H-aciden, ungesättigten Verbindung mit einem Triphenylphosphindihalogenid;

b) Alkylierung von Triphenylphosphin mit einem ungesättigten Alkylhalogenid und folgende Dehydrohalogenierung des Phosphoniumsalzes;

c) Acylierung eines gesättigten Ylids mit einem ungesättigten Säurederivat;

d) Umsetzung von Vinylisocyanat mit gesättigten Yliden.

Im Zusammenhang mit Versuchen zur Darstellung von Acrylyliden wurde eine Michael-Addition von Triphenylphosphonium-benzoyl-methylid an zwei Acrylsäurederivate nachgewiesen.

2.) Anhand IR-, NMR- und UV-spektraler Daten einiger Vinylylide wurde die Ladungsverteilung in diesen Systemen diskutiert und die unterschiedliche Delokalisation des Ylidcarbanions in den verschiedenen Yliden aufgezeigt.

3.) Die S-Vinyl-sulfonylylide wurden radikalisch homopolymerisiert und mit Styrol und Vinylacetat copolymerisiert. Ihre Reaktionsfähigkeit entspricht etwa der des Methylvinylsulfons.
Während das unsubstituierte O-Vinylesterylid (CH_2 = CH-O-CO-CH = $P(C_6H_5)_3$ radikalisch nicht polymerisiert, konnte das entsprechende carbamoylsubstituierte O-Vinylesterylid in das Polyylid übergeführt werden. Dieses unterschiedliche Polymerisationsverhalten ist auf eine ätherähnliche Ladungsverteilung der unsubstituierten Verbindung zurückzuführen.
Die O- und N-Vinyl-carbamoylylide wurden radikalisch mit Styrol und Vinylacetat copolymerisiert. Ihre Reaktionsfähigkeit entspricht etwa der des Vinylacetats.
Der Einfluss eines gesättigten Ylids (C_2H_5-O-CO-CH=$P(C_6H_5)_3$) auf Radikalreaktionen ist gering, wie durch Bestimmung der Übertragungskonstanten dieses Ylids (Kü = 700 x 10^{-5}; für Styrol) nachgewiesen werden konnte.

4.) Zur Strukturuntersuchung der dargestellten Polymerisate wurden ihre Abbaureaktionen im Massenspektrometer verfolgt.

Allgemeine und spezifische Zerfallsreaktionen wurden an den Monomeren ermittelt. Für das radikalisch dargestellte Poly-O-Vinyl-carbamoylylid sind durch Temperaturänderung verschiedene Abbaureaktionen erfassbar. Bei niedrigeren Temperaturen findet eine Abspaltung von Isocyanat aus der Seitenkette statt, während bei höheren Temperaturen die Depolymerisation überwiegt. In Copolymerisaten der O- und N-Vinyl-carbamoylylide mit Styrol wird der geringe Einbau der Ylidbausteine durch massenspektroskopische Untersuchung nachgewiesen.

V. LITERATURVERZEICHNIS

1) H. Staudinger, J. Meyer, Helv.Chim.Acta,2,619 (1919)

2) G. Wittig u. G. Felletschin, Ann. 555, 133 (1944)
G. Wittig, Angew.Chem.,68, 505 (1956)

3) T.C.W. Mak, J. Trotter, Acta Cryst.18, 81 (1965)
W.v.E. Doering, K.A. Hoffmann, JACS 77, 521 (1955)

4) A.W. Johnson, Ylid Chemistry, Academic Press NY, London, 1 (1966)

5a) P.A. Chopard et al.J.org.Chem.30, 1016 (1965)

5b) G. Wittig, U. Schöllkopf, Chem.Ber. 87, 1318 (1954)

6) H. Diefenbach u. H. Ringsdorf, Angew. Chem., 78, 1019 (1966); Angew.Chem.Intern.Ed., 5, 971 (1966)

7) H. Diefenbach, H. Ringsdorf, R.E. Wilhelms, Polymer Letters, Vol.5. 1039-1042 (1967)

8) L.J. Bellamy, R.L. Williams, J.Chem.Soc.1957, 863

9) C.C. Price, S.Oae, Sulfur Bonding,The Ronald Press Co. NY, 1962

10) F. Ramirez, S. Dershowitz, J.org.Chem.22, 41 (1957)

11) W. Brügel, Th.Ankel, Z.Elektrochem.Ber.-Bunsenges. physik.Chem., 64, 1121 (1960)

12) Arndt und Martius, Annalen, 499, 228 (1932)

13) C.C.Price, J.Zomlefer, JACS 72, 14 (1950)

14) H.P.Koch, W.E. Moffit, Trans Faraday Soc. 47, 7 (1951)

15) Diplomarbeit R.E. Wilhelms,Universität Marburg, Marburg 1967

16) F. Ramirez, S. Levy, JACS, 79, 67 (1957)

17) P.A. Chopard, R.G.J.Searle, F.H.Devitt, J.org.Chem.30, 1015 (1965)

18) H.J. Bestmann, Chem.Ber. 95, 58 (1962)

19) H.J.Bestmann, B.Arnason: Chem.Ber. 93, 1513 (1962)

20) H.J.Bestmann, B.Arnason, Tetrahedron Letters 455 (1961)

21) R.A.Boissonnas, Helv.Chim.Acta 34, 874 (1951)
J.R.Vaughan, J.Am.Chem.Soc.73, 3547 (1951)
D.S.Tarbell, J.R.Price, J.org. Chem. 21, 144 (1956)
22) H.J.Bestmann, F.Seng, Angew.Chem.74, 154 (1962)
23) S. Trippett, J.Chem.Soc. 4733 (1962)
24) A.W.Johnson, Org.Chem.V.7, 12 (1966) Academic Press NY
25) H.J.Bestmann, Tetrahedron Letters, 4, 7 (1960)
26) K. Gerberding, Dissertation, Marburg/Lahn, in Vorbereitung
27) Research Organic-inorganic Chemical Co. 11, 686 Sheldon
28) C.H.DePuy, E.F. Zaweski et al.Org.Syntheses 42, 36 (1962)
29) C.H.DePuy, P.R. Wells JACS 82, 2909 (1960)
30) L. Horner, H. Oediger, Chem.Ber. 9, 437 (1958)
31) A. Winston, F.Lynn Hamb, J.of Pol.Science V.2, 4475 (1964)
32) W.Mach, Dissertation, Marburg/Lahn, 1968
33a) U. Beyer, Dissertation, Marburg/Lahn, 1968
33b) U.Beyer, Dissertation, Marburg/Lahn, 1968, S. 19
34) H.J.Bestmann, F.Seng, H.Schulz, Chem.Ber.96, 465 (1963)
35) S.Trippett, D.M.Walker, J.Chem.Soc.3874 (1959)
36) L.J.Bellamy, The Infra-red Spectra, London, Methuen & Co. Ltd. (1960)
37) A.J. Speziale, K.W.Ratts, J.org. Chem. 28, 465 (1963)
38) C.C.Price, J.Zomlefer, J.Am.Chem.Soc.72, 14 (1950)
39) S.T.D.Gough, S.Trippett, Proc.Chem.Soc.302 (1961)
40) H.Kienitz, Massenspektrometrie, Verlag Chemie, Weinheim-Bergstrasse, 1968, S.587
41) K.Biemann, F. Gapp, J.Seibe, J.Am.Chem.Soc.81, 2274 (1959)
42) F.W.McLafferty, Mass Spectrometry of Organic Ions, Ac.Press NY, 1963
43) H. Diefenbach, Dissertation, Marburg/Lahn, 1967
44) R. Kroker, Dissertation, Marburg/Lahn, 1968
45) N. Grassie, Trans Faraday Soc.48, 379

46) K. Gollmer, F.H. Müller, H. Ringsdorf, Makromolek. Chem. 92, 122 (1966)
47) H. Böhme, H. Fischer, R. Franke, Liebigs Ann.Chem. 563, 62 (1949)
48) E.E. Royal, L.L. Harrel, JACS 77, 3406 (1955)
49) H.J. Bestmann, Chem.Ber. 95, 58 (1962)
50) G. Braude, J.org. Chem. 22 (1957) 1675
51) P.A. Chopard, R.J.G. Searle, F.H.Devitt, J.org.Chem.30, 1017 (1965)
52) J.R.Catch, D.F.Elliott, D.H.Hey, J.Chem.Soc.278,(1948)
53) G.H.Stempel etal.J.Am.Chem.Soc.72, (1950) 2299
54) G. Welzel, Dissertation 1960, S. 70, Universität Freiburg i.Br.
55) R.Hart, Bull.Soc.Chim.Belges 65, (1956), 291
56) H.J.Bestmann, G.Graf, H.Hartung, Liebigs Ann.Chem.706, 69 (1967)

VI. LEBENSLAUF

5. 4.1939	geboren als Sohn des Arztes Dr. Walter Wilhelms und seiner Frau Anneliese, geb. Doerner, in Leipzig
Ostern 1946	Einschulung in die Volksschule Enger/Westf.
4. 3.1959	Abitur auf der Oberschule in Soltau (Niedersachsen)
1. 4.1959 - 30.9.1960	Ableistung der Wehrpflicht in der Bundeswehr - Entlassung als Leutnant d. R.
1.11.1960	Beginn des Studiums an der Philipps-Universität in Marburg mit dem Studium der Naturwissenschaften
2. 5.1961	Beginn des Chemiestudiums in Marburg
2. 5.1964	Vordiplom in Marburg
15.5.1964 - 1.11.1964	Ein Semester an der Universität Hamburg
22.7.1966	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
20.8.1966	Heirat
1. 9.1966 - 29.7.1967	Chem. Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Professor Müller, Inst. für Polymere, Universität Marburg
30.7.1967	Beginn der vorliegenden Arbeit am Institut für Polymere, Universität Marburg